

Synthese und Reaktionen von 2H-Cyclopenta [jk] fluoren
und verwandten Systemen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Christian Tuchscherer
aus Blankenburg

1976



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549013_0015

Synthese und Reaktionen von 2H-Cyclopenta [jk] fluoren
und verwandten Systemen

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Christian Tuchscherer
aus Blankenburg



Gutachter: Professor Dr.D.Rewicki
Professor Dr.G.Manecke

Tag der mündlichen Prüfung: 15.9.1976

Diese Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie
der Freien Universität angefertigt.

Für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die
Unterstützung und Förderung ihrer Durchführung
danke ich Herrn Prof. Dr. D. Rewicki.

Inhaltsübersicht

Seite

1.	Einleitung	1
2.	Problemstellung	7
3.	Allgemeiner Teil	8
3.1.	Darstellung von Diazoverbindungen	8
3.1.1.	Synthesewege (Überblick)	8
3.1.2.	1-Diazoinden	10
3.1.3.	Andere Diazoverbindungen	11
3.2.	Umsetzungen der Diazoverbindungen	15
3.2.1.	Allgemeine Betrachtungen	15
3.2.2.	Umsetzungen mit Diazoinden	19
3.2.2.1.	Photolyse von Diazoinden	19
3.2.2.1.1.	Temperaturabhängigkeit des Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewichts	22
3.2.2.1.2.	Röntgenstrukturanalyse des Norcaradiens	24
3.2.2.2.	Thermolyse von Diazoinden	26
3.2.2.2.1.	Reaktionen mit Alkenen	26
3.2.2.2.1.	Reaktionen mit Alkinen	40
3.2.2.3.	Reaktion mit Dehydrobenzol	46
3.2.3.	Umsetzungen anderer Diazoverbindungen	47
3.3.	Cyclopent[cd]inden-Systeme	52
3.3.1.	Thermolyse von Spiro[indazol-3.1'-inden]	52
3.3.2.	Struktur und Eigenschaften von 2H-Cyclopenta[jk]fluoren	53
3.3.2.1.	Röntgenstrukturanalyse	53
3.3.2.2.	Spektroskopische Eigenschaften	58
3.3.2.3.	Acidität	60
3.3.3.	Photolyse von Spiro[indazol-3.1'-inden]	62
3.3.4.	Thermolyse anderer Spiroindazole	66
3.3.5.	Thermolyse eines Spirocyclopropenindens	69
3.3.6.	Reaktionen von 2H-Cyclopenta[jk]fluoren	69
3.3.6.1.	Hydrierung	69
3.3.6.2.	9bH-Cyclopenta[jk]fluorene	71
3.3.6.2.1.	Versuche zur Synthese von 9bH-Cyclopenta[jk]fluoren	71

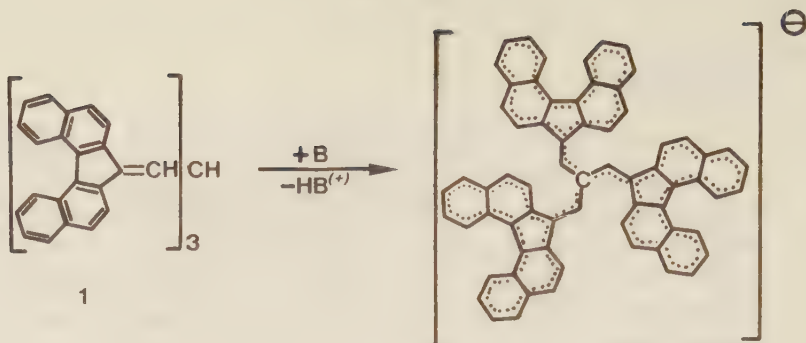
	Seite
3.3.6.2.2. 9b-Methyl-9bH-Cyclopenta [jk]fluoren	73
3.3.6.3. Weitere Reaktionen	81
4. Experimenteller Teil	90
5. Zusammenfassung	116
6. Literaturverzeichnis	119

1. Einleitung

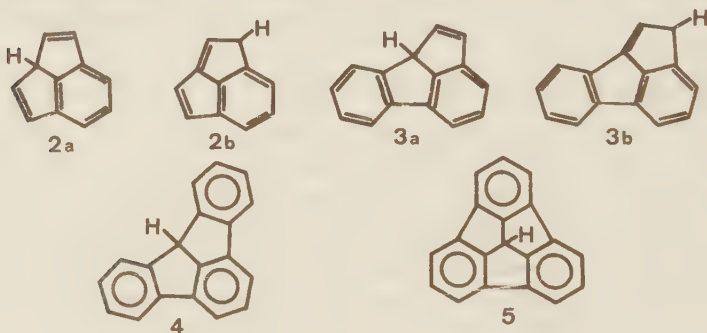
Kohlenwasserstoffe stellen grundsätzlich - im allgemeinen jedoch äußerst schwache - Brönsted-Säuren dar. Während die Messung ihrer pK -Werte lange Zeit erhebliche Schwierigkeiten bereitete, gelang es in neuerer Zeit verschiedenen Arbeitsgruppen, auf Wasser bezogene pK_a -Werte von Kohlenwasserstoffen anzugeben¹⁻⁴). Die experimentellen Ergebnisse regten zu Untersuchungen über die Zusammenhänge zwischen Struktur und Acidität an. Bahnbrechend hierfür waren die Arbeiten von A. Streitwieser jr. und Mitarbeitern^{5,6}). Diese Autoren stellten erstmals eine Korrelation zwischen dem Gewinn an π -Elektronenenergie (ΔE_π) beim Übergang von Kohlenwasserstoffen in die Carbanionen und den (relativen) pK -Werten auf. Nach der einfachen HMO-Methode kann der Energiegewinn bei der Bildung eines mesomeriestabilisierten Anions relativ einfach berechnet und damit die Acidität von Kohlenwasserstoffen leicht abgeschätzt werden.

Von dieser Möglichkeit haben R. Kuhn und Mitarbeiter⁷⁻⁹) bei der gezielten Synthese sogenannter "hochacider" Kohlenwasserstoffe (pK -Werte < 15) Gebrauch gemacht. Im Prinzip bestehen die von ihnen synthetisierten Kohlenwasserstoffe aus carbocyclischen Fünfring-Systemen (Fluoren, Inden u.a.), die über Alkenbrücken derart verknüpft sind, daß die durchgehende Konjugation im Kohlenwasserstoff unterbrochen ist und erst im Carbanion möglich wird. Als Beispiel sei hier das Tris-(dibenzo [cg]fluorenylidemethyl)-methan^{2,10}) (1) mit einem auf Wasser bezogenen pK -Wert von 5,9 erwähnt, welches der bisher acideste Kohlenwasserstoff ist.

Durch die Arbeiten von R. Kuhn und Mitarbeitern wurde der pK_a -Bereich von Kohlenwasserstoffen um ca. 10 Zehnerpotenzen erweitert. Abb. 1 veranschaulicht die Beziehung zwischen der Acidität einiger acider und hochacider Kohlenwasserstoffe mit mesomeriestabilisiertem Carbanion und den nach Hückel berechneten ΔE_π -Werten.



Bereits Streitwieser jr. stieß im Zuge seiner theoretischen Überlegungen auf einen weiteren Typ von Kohlenwasserstoffen, bei dem der berechnete Energiegewinn ΔE_π eine beträchtliche CH-Acidität erwarten läßt: kondensierte Carbocyclen(2-5) mit dem Cyclopent[cd]inden-System als Grundgerüst.



Die berechneten ΔE_π -Werte sind hier z.T. ungewöhnlich hoch(Tab.1). Darüberhinaus weisen diese Verbindungen - wie sich anhand ihrer Dreiding-Modelle leicht zeigen läßt - eine hohe Ringspannung auf, so daß ihre Acidität durch eine Abnahme der Spannungsenergie beim Übergang in die flexibleren Carbanionen eine zusätzliche Steigerung erfahren könnte. Andererseits haben die Kohlenwasserstoffe **2a** und **3a** die Möglichkeit, zu den Verbindungen **2b** und **3b** zu isomerisieren, für welche sich erheblich niedrigere ΔE_π -Werte ergeben. Die für diese Kohlenwasserstoffe zu erwartenden bzw. gemessenen pK-Werte sind in Tab.1 angeführt.

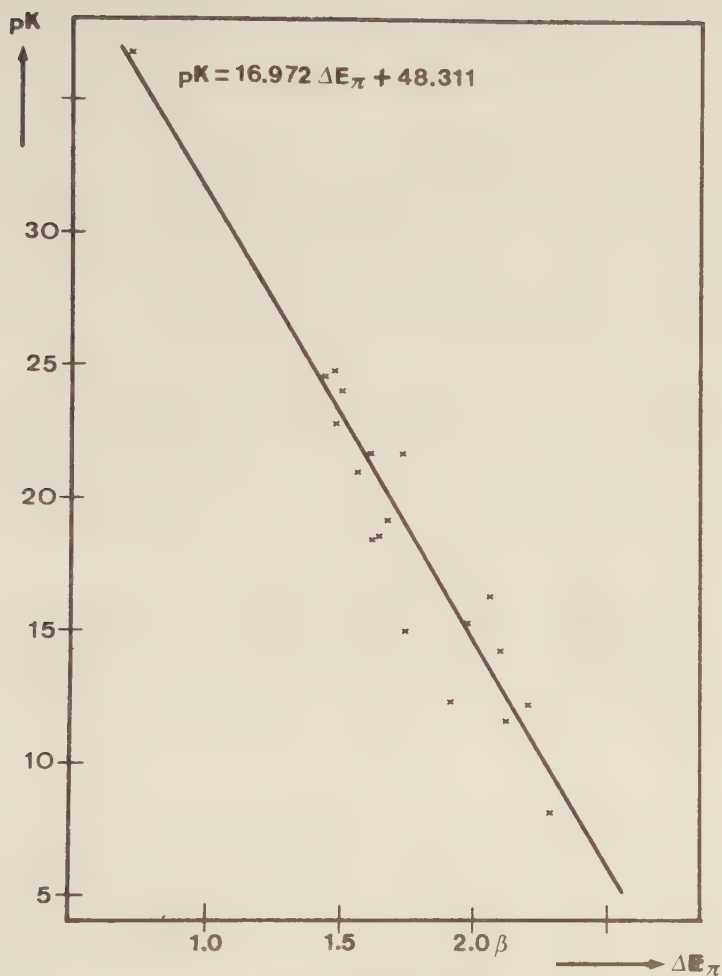


Abbildung 1.¹¹⁾ Zusammenhang zwischen den pK_a -Werten (bezogen auf 9-Phenylfluoren mit $pK_a=18,5$) und dem π -Elektronenenergiegewinn ΔE_{π} bei aciden Kohlenwasserstoffen mit mesomeriestabilisierten, weitgehend ebenen Carbanionen.

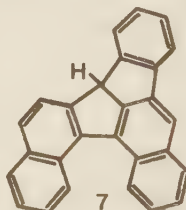
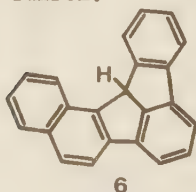
Tabelle 1. ΔE_{π} -Werte und pK_a -Werte für Kohlenwasserstoffe mit Cyclopent[cd]inden-Gerüst.

	Kohlenwasserstoff	ΔE_{π}	pK_a
2a	2aH-Cyclopent[cd]inden	2,41	7,36 ^{a)}
2b	1H-Cyclopent[cd]inden	2,33	8,61 ^{a)}
3a	9bH-Cyclopenta[jk]fluoren	2,28	9,58 ^{a)}
3b	2H-Cyclopenta[jk]fluoren	1,86	16,61 ^{a)}
4	7bH-Indeno [1.2.3-jk]fluoren (Fluoraden)	2,12	14,00 ^{b)}
5	9dH-Cyclopent [c'd'] indeno [1.2.2a.3.4-jklm]fluoren	2,23	10,46 ^{a)}

a) berechnet aufgrund der Korrelation nach Abb.1

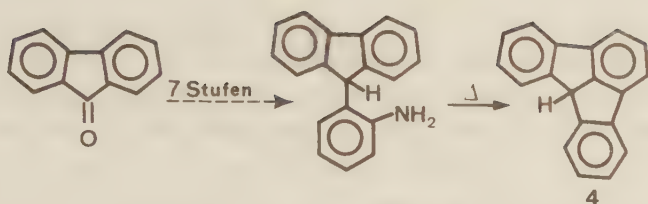
b) experimenteller Wert

Nach den experimentellen Ergebnissen in der Reihe der benzoanellierten Fluorene⁷⁾ könnte nicht nur der Übergang vom Fluoraden zu seinen Desbenzoabkömmlingen **2** und **3**, sondern auch die weitere Anellierung von Benzoresten zu Benzo-fluoradenen (z.B. **6** und **7**) zu einer Steigerung der CH-Acidität führen.



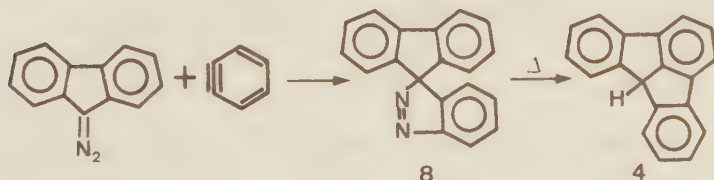
Präparativ ist das gesamte Gebiet der hier aufgeführten, vom Cyclopent[cd]inden-System abgeleiteten Verbindungen kaum erschlossen. Die Darstellung der Kohlenwasserstoffe **2a**, **3a**, **3b**, **5**, **6** und **7** gelang bis heute noch nicht. Als einzige Verbindung ist das Fluoraden(**4**) gut zugänglich und wurde daher bereits näher untersucht.

Die erste, wenig ergiebige Synthese des Fluoradens gelang H.Rapoport und G.Smolinsky¹²⁾ durch Desaminierung von 9-(2-Aminophenyl)fluoren.



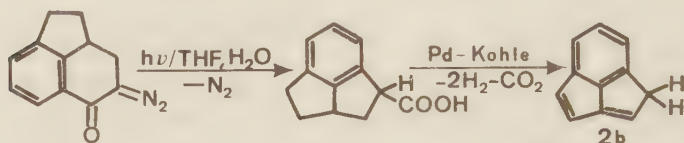
Die Autoren beschrieben bereits einige interessante Eigenschaften von **4**, so die überraschend hohe Acidität des Kohlenwasserstoffs unter Bildung eines roten Carbanions und die glatte katalytische Hydrierung des mittelständigen Benzolrings. Ferner bromierten sie Fluoraden mit N-Bromsuccinimid (NBS) in 7b-Stellung und überführten das Produkt in 7b-Methoxyfluoraden bzw. 7b-Hydroxyfluoraden.

Den entscheidenden Fortschritt in der Fluoradensynthese erzielten G.Baum, R.Bernhard und H.Shechter¹³⁾. Die Cycloaddition von Dehydrobenzol an 9-Diazofluoren lieferte die Spiroverbindung **8**, die bei der Thermolyse in hoher Ausbeute Fluoraden lieferte.

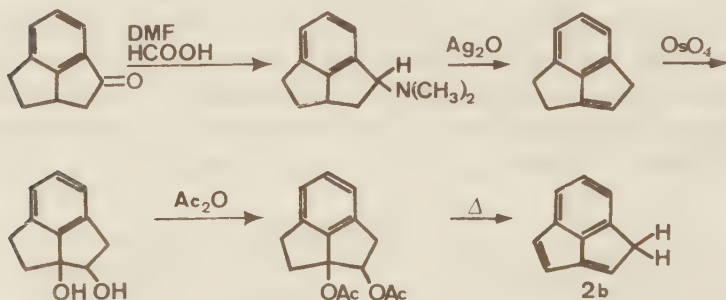


Kewicki und Mitarbeiter¹⁴⁾ haben später die gespannte Struktur des Fluoradens durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt und eine Reihe von Reaktionen des Fluoradens beschrieben, die die große Ringspannung innerhalb des Moleküls widerspiegeln. So neigt der mittelständige Sechsering unter den Bedingungen der elektrophilen Aromatensubstitution zu ionischen Additionen, z.B. von Acetylnitrat; er läßt sich protonieren und mit Dienophilen in Diels-Alder-Addukte überführen.

Zwei Arbeitskreise beschäftigten sich mit der Darstellung des Cyclopent[cd]indens; P.Eilbracht und G.Hafner¹⁵⁾ schlugen dazu folgenden Weg ein und isolierten **2b** als thermolabiles Öl in insgesamt niedriger Ausbeute.



B.L.McDowell und H.Rapoport¹⁶⁾ fanden einen neuen Zugang zu **2b**:



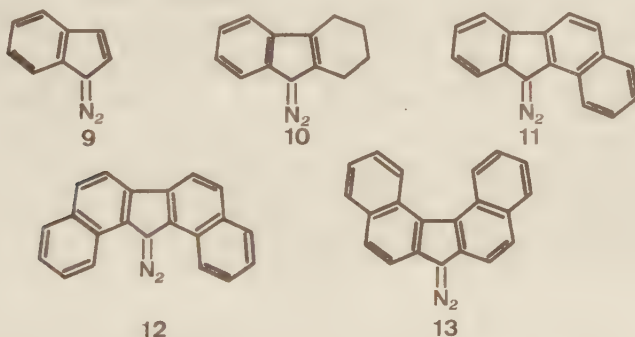
Auch dieser Syntheseweg ist wegen der niedrigen erzielten Ausbeuten insgesamt unbefriedigend.

2. Problemstellung

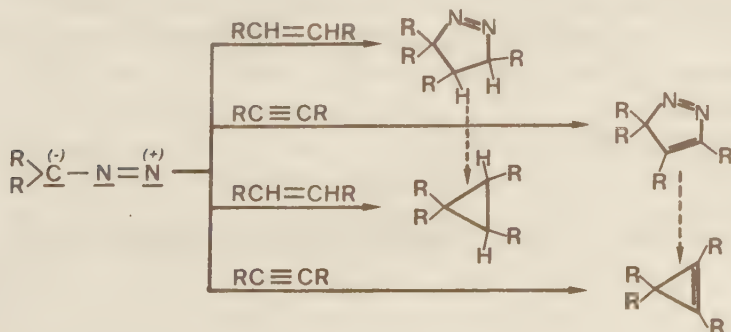
Allgemeines Ziel dieser Arbeit ist die präparative Erschließung des Gebietes der Desbenzo- und benzoanellierten Fluoradene im wesentlichen auf dem von Shechter und Mitarbeitern¹³⁾ gewiesenen Weg sowie die Untersuchung ihrer Eigenschaften.

Im einzelnen sollte dieses Ziel auf folgende Weise erreicht werden:

1) Synthese der geeigneten Diazoverbindungen 9—13 und Untersuchung ihrer Reaktionen.



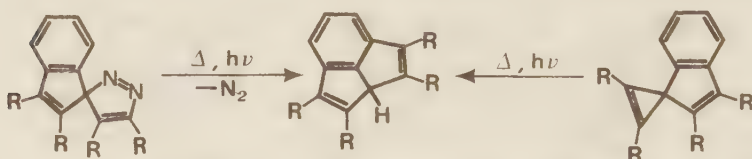
Als typische Reaktionen der Diazoverbindungen bzw. der aus ihnen gebildeten Carbene kommen hier vor allem 1,3 - dipolare sowie [1+2]-Cycloadditionen an Mehrfachbindungen (Alkene, Alkine) zu Fünfring-Heterocyclen bzw. Spirocyclopropanen und Spirocyclopropenen in Betracht.



2) Umsetzung der Diazoverbindungen mit Dehydrobenzol zu den Spiroindazolen.



3) Untersuchung des Verhaltens der synthetisierten Spiropyrazolenine, Spirocyclopropene und Spiroindazole bei der Thermolyse bzw. Photolyse. Hierbei sollten die entsprechenden aciden Kohlenwasserstoffe entstehen, z.B.:



4) Die entstandenen Cyclopent[cd]inden-Abkömmlinge sollten charakterisiert und vor allem im Hinblick auf ihre Molekülspannung und Acidität untersucht werden.

3. Allgemeiner Teil

3.1. Darstellung von Diazoverbindungen

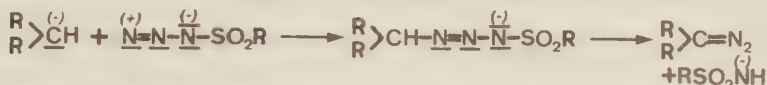
3.1.1. Synthesewege (Überblick)

Von den zahlreichen Methoden zur Darstellung von Diazoverbindungen¹⁷⁾ kamen vor allem diejenigen in Betracht, die, ausgehend von den CH-aciden Grundkörpern (Inden, Fluoren, Benzofluorene) oder den entsprechenden Arylketonen über deren Hydrazone, zu den Diazoverbindungen führen. Es sind dies im einzelnen:

A) Diazogruppenübertragung



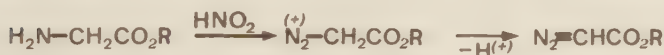
Hierbei wird die Diazogruppe eines Donators gegen die beiden H-Atome der Methylenkomponente ausgetauscht. Das Verfahren wurde erstmals von Dimroth¹⁸⁾ angewandt und von Regitz¹⁹⁾ zu einer brauchbaren Synthesemethode ausgebaut. Das bequeme, einstufige Verfahren setzt die Ablösung eines Protons durch eine zugesetzte Hilfsbase voraus. Das Carbanion wird dann durch die Azidgruppe elektrophil angegriffen, worauf die Zwischenstufe nach Protonenwanderung zerfällt.



Als Diazogruppendonator eignet sich vorzüglich das bei Raumtemperatur sehr beständige und leicht zugängliche p-Tosylazid. Auf diesem Wege wurden Diazocyclopentadien²⁰⁾, α -Ketodiazoverbindungen u.a. hergestellt.

B) Diazotierung

Diazotiert man Verbindungen mit primären Aminogruppen und stark elektronenziehenden Substituenten an der dazu α -ständigen CH_2 -Gruppe, so können relativ stabile Diazoverbindungen durch Deprotonierung des zunächst gebildeten Diazoniumions in α -Stellung entstehen. So ist z.B. Diazoessigester²¹⁾ zugänglich.



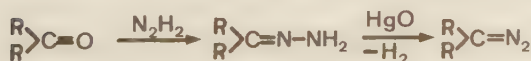
C) Aus Tosylhydrazonen nach Bamford-Stevens²²⁾

Die aus den Ketonen mit Tosylhydrazin zugänglichen Tosylhydrazone zerfallen beim Kochen mit alkoholischer Alkohollösung unter Bildung der Diazoverbindungen.



D) Dehydrierung von Hydrazonen

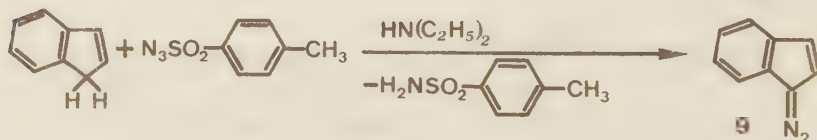
Dieses vor allem für die Synthese stabiler Diazoverbindungen günstige Verfahren führten Curtius und Pflug²³⁾ ein.



Die Reaktion verläuft glatt bei Raumtemperatur in Kohlenwasserstoffen oder anderen Lösungsmitteln. Staudinger²⁴⁾ und andere²⁵⁾ gewannen so erstmals das durch Diazogruppenübertragung nicht darstellbare 9-Diazofluoren. Als Oxidationsmittel verwendet man meistens gelbes Quecksilberoxid, jedoch eignen sich auch Silberoxid, "aktives" Mangandioxid oder Luftsauerstoff in Gegenwart eines Katalysators.

3.1.2. 1-Diazoinden^{26,27)}

Die Bildung von Diazoinden durch Diazogruppenübertragung wurde bereits von Weil und Cais²⁸⁾ beobachtet, wegen seiner vermuteten Explosivität wurden jedoch keine Anstrengungen zu seiner Isolierung unternommen. Wir untersuchten die Diazogruppenübertragung von Tosylazid auf Inden unter Variation der Reaktionsbedingungen, insbesondere der eingesetzten Hilfsbase, entsprechend den Untersuchungen von Regitz¹⁹⁾. Die besten Ausbeuten werden erzielt, wenn man eine Mischung aus Inden, Diäthylamin und p-Tosylazid einige Tage unter Kühlung stehen läßt.



Die Reaktion, an der zunehmenden Rotfärbung verfolgbar, schreitet etwa bis zum dritten Tag fort, kommt dann jedoch nach noch unvollständigem Umsatz zum Stillstand. Nach Aufarbeitung kann das reine Diazoinden schließlich nur durch fraktionierte Destillation von überschüssigem Inden und Tosylazid getrennt werden. Das Gemisch neigt bei höheren Temperaturen zur Verpuffung, weshalb die Destillation große Sorgfalt erfordert und nur in kleinen Mengen durchgeführt werden kann.

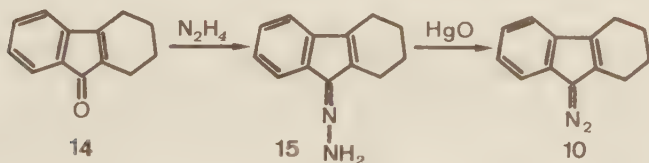
Die Struktur der roten, bei Raumtemperatur flüssigen, in der Kälte kristallin erstarrenden Verbindung wurde eindeutig

bewiesen. Die Elementaranalyse ergab die Summenformel $C_9H_6N_2$. Im IR-Spektrum findet sich als wichtigster Hinweis die sehr starke Diazobande bei 2068cm^{-1} . Das UV/VIS-Spektrum zeigt eine längstwellige Absorption bei 500nm ($\lg\epsilon=4,26$, $n\rightarrow\pi^*$), sowie Maxima bei 320nm ($\lg\epsilon=4,07$) und 265nm ($\lg\epsilon=4,26$). Im NMR-Spektrum erkennt man außerhalb des Aromatenbereichs ein AB-System ($\delta=6,77$ und $\delta=6,22$) mit der Kopplungskonstanten $J=5,5\text{Hz}$, wie es die beiden olefinischen Fünfring-Protonen erwarten lassen. Aus dem Massenspektrum ergibt sich die Molmasse 142 sowie ein starker Fragmentationenpeak bei $m/e=114$ ($M-N_2$).

3.1.3. Andere Diazoverbindungen

Neben Diazoinden sollten die Diazoverbindungen einiger anderer, vor allem benzoanellierter Fluorene als Ausgangssubstanzen synthetisiert werden, nämlich die Verbindungen **10–13**.

Die Synthese von **10** gelang auf dem bekannten, beim Diazo-fluoren²⁵⁾ bewährten Weg, ausgehend vom Tetrahydrofluorenon.



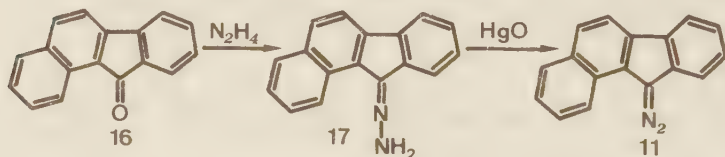
Das Keton²⁹⁾ wurde in sieben Stufen aus o-Phenyl-benzoesäure hergestellt. Nach Hydrierung des disubstituierten Ringes wurde über das Säurechlorid der Ringschluß zum Hexahydrofluorenon erreicht. Bromierung in 8a-Stellung und Lehydrobromierung des Ketals ergab schließlich die gewünschte Substanz.

Das Keton wurde dann in äthanolischer Lösung mit Hydrazinhydrat gekocht und das in der Kälte ausfallende Hydrazon mit gelbem Quecksilberoxid in Benzol dehydriert. Nach Filtration und Abziehen des Lösungsmittels verblieb die Diazoverbindung als rote Flüssigkeit.

Die Strukturen von **15** und **10** folgen eindeutig aus den Spektren. Das NMR-Spektrum des Hydrazons zeigt zwei Multipletts, die je vier aliphatischen Protonen entsprechen, sowie die breite Resonanzabsorption der Aminogruppe bei $\delta=6,26$ und das Aromatenmultipllett. Aus dem Massenspektrum ergibt sich die Molmasse 198.

Das Tetrahydrodiazofluoren ist vor allem durch die Schwingung der Diazobande im IR-Spektrum bei 2075cm^{-1} charakterisiert. Im NMR-Spektrum (Abb.2) finden sich außer dem Aromatenmultipllett nur die zwei Signalgruppen der aliphatischen Protonen ($\delta=2,48$ und $\delta=1,76$). Das Massenspektrum ergibt $M=196$ und sehr starke Fragmentationen für die Abspaltung von Stickstoff und einem H-Atom. Trotz dieser eindeutigen spektralen Daten gelang es nicht, das Hydrazon bzw. die Diazoverbindung in elementaranalytisch reiner Form darzustellen.

In ganz entsprechender Weise gelang die Darstellung von **11** aus Benzo[a]fluoren-9-on.



Das Keton³⁰⁾ ist gut zugänglich durch Oxydation von Chrysen zu Chrysochinon und trockene Destillation des Chinons im Gemisch mit Bleioxid. Die Umsetzung zum Hydrazon gelang hier besser in Butanol. Von der durch Reduktion gebildeten, nicht unbeträchtlichen Menge an Kohlenwasserstoff sowie unverändertem Chinon mußte das Hydrazon durch Umkristallisieren bzw. Säulenchromatographie abgetrennt werden. Die Dehydrierung zur Diazoverbindung gelang analog zu **15**. Die Strukturen von Hydrazon und Diazoverbindung wurden durch die Spektren bewiesen. Die charakteristische Diazobande von **11** findet sich im IR-Spektrum bei 2055cm^{-1} . Das NMR-Spektrum zeigt nur Signale im Aromatenbereich. Im Massenspektrum erkennt man den Molekülpeak bei $m/e=242$, sowie bei 214 den Fragmentationenpeak für die Abspaltung von Stickstoff.

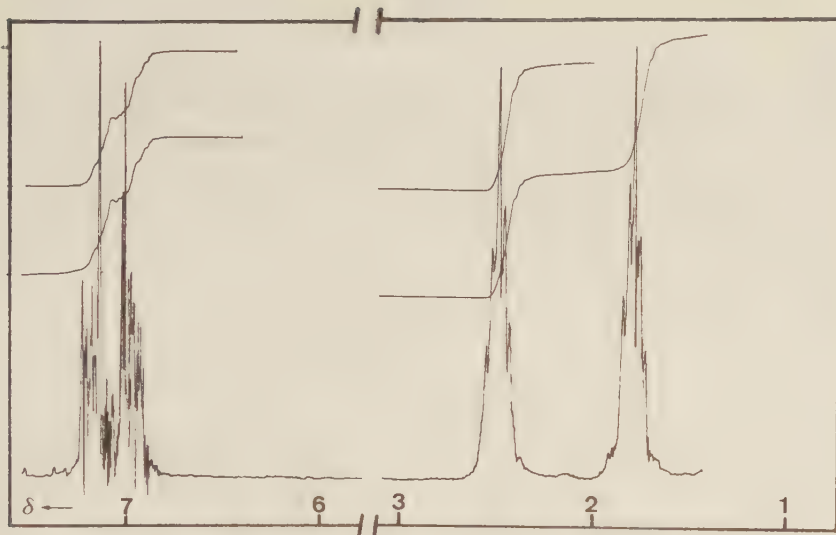
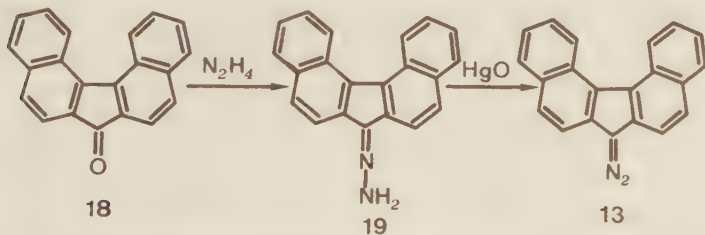


Abbildung 2. 100MHz-NMR-Spektrum von 9-Diazo-1,2,3,4-tetrahydro-fluoren(10)(in CCl_4)

Auch das Diazodibenzofluoren **13** ließ sich in analoger Weise aus dem Keton **19** erhalten.



Das Keton^{31,32)} wurde in neun Schritten aus 2-Methylnaphtalin synthetisiert. Zunächst wurde in 1-Stellung am Kern und dann in der Methylgruppe bromiert. Die Brommethylgruppe konnte durch Sommelet-Reaktion in die Aldehydgruppe überführt und anschließend zur Carboxylgruppe oxidiert werden. In einer Ullmann-Reaktion erfolgte die Verknüpfung der veresterten Ring-systeme in 1-Stellung; nach Verseifung wurde die Dicarbonsäure zum Keton cyclisiert.

Im IR-Spektrum (Abb.3) der Diazoverbindung **13** erkennt man die für diese Substanzklasse typische Schwingung bei 2065cm^{-1} . Das NMR-Spektrum gibt nur aromatische Protonen zu erkennen. Massenspektrometrisch ergibt sich ein Molpeak $m/e=292$ neben intensiven Fragmentationenpeaks durch Abspaltung von ein bzw. zwei N-Atomen. Die Summenformel $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{N}_2$ wird durch die Analyse bestätigt.

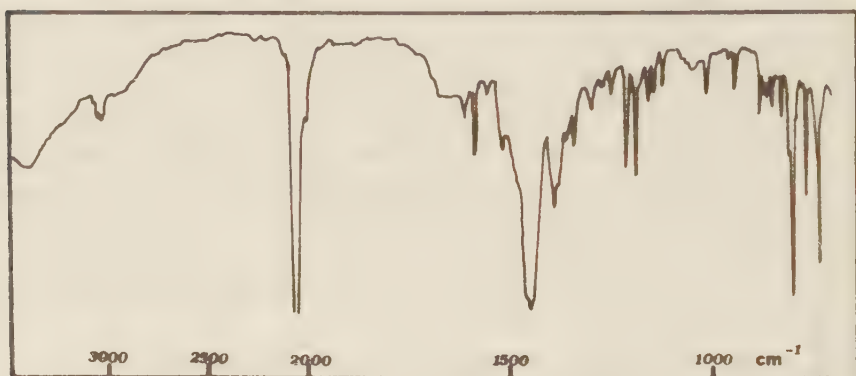
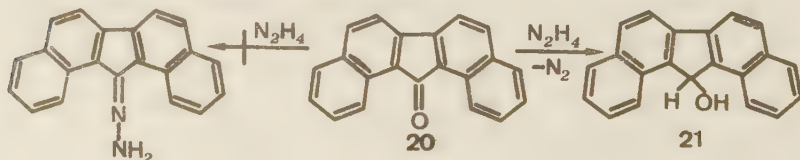


Abbildung 3. IR-Spektrum von 7-Diazo-7H-dibenzo [cg] fluoren (**13**)

Zur Synthese von **12** sollte wieder das entsprechende Keton **20** dienen. Der Kohlenwasserstoff³³⁾ entsteht durch dehydrierenden Ringschluß aus α,α' -Dinaphtyl-carbinol, das durch Grignard-Reaktion aus 1-Brom-naphtalin zugänglich ist. Die Oxidation zum Keton³⁴⁾ gelingt mit Luftsauerstoff in Aceton/Alkalialkoholat.

Beim Kochen von **20** mit Hydrazinhydrat in n-Butanol konnten wir allerdings überhaupt keine Bildung des Hydrazons beobachten. Stattdessen entstand im Verlauf mehrtägigen Kochens durch Reduktion das Carbinol **21**.



Das Dibenzofluorenol wurde auf anderem Wege bereits hergestellt^{34,35)}, aber noch nicht näher charakterisiert. Offenbar ist hier die sterische Hinderung für die Reaktion, die sich bereits bei der Monobenzoverbindung durch erschwerte Umsetzung bemerkbar macht, so groß, daß sich kein Hydrazon mehr bilden kann.

3.2. Umsetzungen der Diazoverbindungen

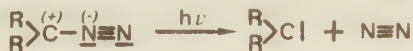
3.2.1. Allgemeine Betrachtungen

Für die Umsetzungen von Diazoverbindungen mit C-C-Mehrfachbindungen sind die folgenden Reaktionsweisen typisch: (a) die Umsetzung unter photolytischer oder thermolytischer Abspaltung von Stickstoff, die im Zuge einer [1+2]-Cycloaddition bzw. einer radikalischen, mehrstufigen Additionsreaktion unter Beteiligung eines Carbens zu carbocyclischen Systemen führt^{36,37)},

(b) die Umsetzung ohne Abspaltung von Stickstoff, die auf dem Wege einer 1,3-dipolaren Cycloaddition zu N-Heterocyclen als Primärprodukten führt.

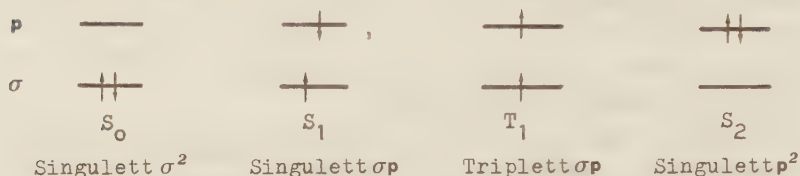
Hier soll zunächst auf die über Carbene verlaufenden Reaktionen eingegangen werden.

Bei Bestrahlung von Diazoverbindungen in einer festen Matrix oder in Lösung im Bereich ihrer langwelligen Absorption (400-500nm) entstehen freie Carbene.



Bekanntermaßen sind dabei verschiedene Konfigurationen für die beiden nicht bindenden Elektronen am Kohlenstoff möglich. Bei linearer Carben-Struktur (sp-Hybridisierung am Carben-Kohlenstoff) sind die beiden p-Orbitale entartet; in diesem Fall besitzt das Carben im Grundzustand eine Triplett-Elektronenkonfiguration, bei der beide p-Orbitale einfach besetzt sind. Bei gewinkelter Carben-Struktur (sp²-Hybridisierung am Carben-Kohlenstoff) ist die Entartung dagegen aufgehoben, und das Carben besitzt einen Singulett-Grundzustand. Eine gewinkelte Struktur und damit Aufhebung der Ent-

artung kann durch Einbau des Carben-Kohlenstoffatoms in ein cyclisches System bzw. durch Konjugation mit einem π -System erzwungen werden. Bei Aufhebung der Entartung sind folgende Elektronenkonfigurationen möglich:

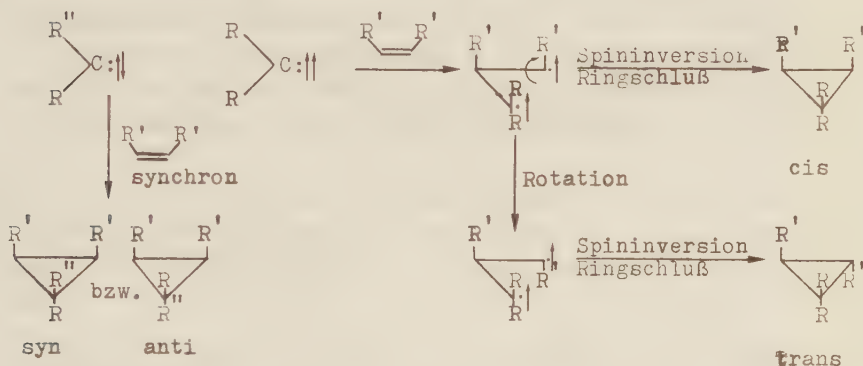


Der Singulett-Grundzustand sollte immer dann stabil sein, wenn $\Delta E = E_p - E_\sigma$ größer ist als die Spinpaarungsenergie (ca. 1 eV = 23 kcal/Mol). Bei kleineren ΔE -Werten ist ein Triplett zu erwarten. HMO-Rechnungen³⁸⁾ ergeben für 4n- π -Carbene (wie z.B. Cyclopropenyliden) große ΔE -Werte, so daß mit Singulett-Grundzuständen zu rechnen ist; [4n+2]- π -Carbene (wie z.B. Cyclopentadienyliden) sind dagegen durch kleinere ΔE -Werte gekennzeichnet und sollten daher bevorzugt in Triplett-Grundzuständen vorliegen. Die Verhältnisse sollten bei thermolytisch erzeugten Carbenen - obwohl hierüber bisher weniger gearbeitet wurde³⁹⁾ - ähnlich liegen. Demzufolge kann bei den im Rahmen dieser Untersuchung thermolysierten bzw. photolysierten Diazoverbindungen von der Bildung von Triplett-Carbenen des Typs benzoanellierter Cyclopentadienyle ausgegangen werden.

Der Singulett- oder Triplettcharakter eines Carbens spiegelt sich unter anderem auch in seinem chemischen Verhalten wider. Als Reaktionen kommen dabei im wesentlichen Insertionen, Abstraktionen und Additionen in Betracht. Von Skell⁴⁰⁾ wurden nun die folgenden drei empirischen Regeln aufgestellt:

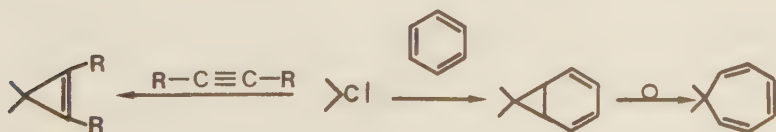
- (1) Singulett-Carbene reagieren bevorzugt unter Insertion, Triplett-Carbene dagegen unter Abstraktion.
- (2) Triplett-Carbene addieren sich schneller an 1,3-Diene als an Monoolefine.
- (3) Singulett-Carbene addieren sich stereospezifisch an Olefine, Triplett-Carbene jedoch nicht-stereospezifisch.

Diese Regeln, von denen die dritte am erfolgreichsten experimentell erhärtet werden konnte, fanden ihre theoretische Untermauerung durch Berechnungen von Hoffmann⁴¹⁾ und Dewar⁴²⁾. Für die in unserem Zusammenhang wichtige [1+2]-Cycloaddition an Olefine ergibt sich somit folgendes Schema:

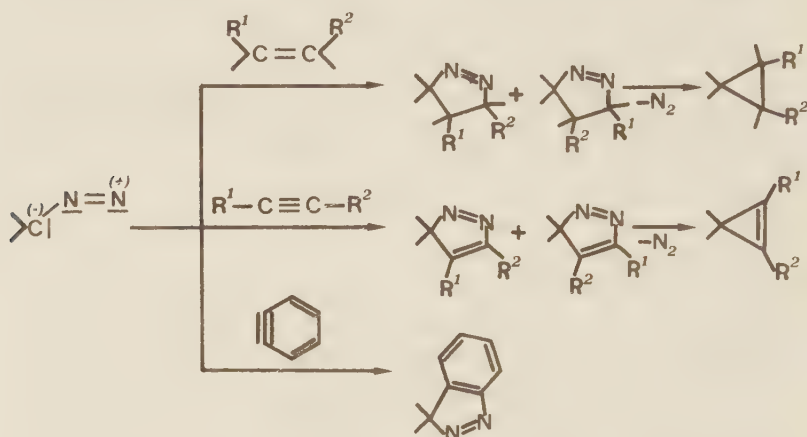


Bei der stereospezifischen Addition eines asymmetrischen Singulett-Carbens $R^1-\dot{C}-R^2$ ist die Bildung von syn- und anti-Produkten, bei der Reaktion des Triplett-Carbens die Bildung von cis-trans-Isomeren möglich. Experimentell wurde gefunden, daß sich Cyclopentadienyliden als Singulett stereospezifisch, Fluorenyliden - in dem die Spininversionsgeschwindigkeit durch die Benzoanellierung erhöht ist - dagegen als Triplett nicht-stereospezifisch addiert.

Als weitere Additionsreaktionen, bei denen allerdings derartige stereochemische Konsequenzen nicht in Betracht kommen, sind die Reaktionen der Carbene mit C-C-Dreifachbindungen, sowie mit Aromaten zu Cyclopropenen bzw. Norcaradienen zu erwähnen.



Die 1,3-dipolare Cycloaddition von Diazoverbindungen an Olefine und Acetylene ist ausgiebig untersucht worden. Sie verläuft synchron und stereospezifisch sowie häufig auch regioselektiv^{43,44)}, wenn die Orientierung des asymmetrisch substituierten Dipolarophils unterschiedliche Additionsmöglichkeiten bietet. Als Reaktionsprodukte sind neben Pyrazolinen und Pyrazolen umgelagerte Verbindungen sowie durch Abspaltung von Stickstoff Cyclopropane und Cyclopropene zu erwarten. Die Addition von Dehydrobenzol führt zu Indazolen.



Eine Entscheidung der Frage, ob die bei der Umsetzung von Diazoverbindungen anfallenden Cyclopropane bzw. Cyclopropene über eine 1,3-dipolare Addition und anschließende Stickstoffabspaltung oder durch Stickstoffabspaltung und eine darauf folgende [1+2]-Cycloaddition des Carbens entstehen, ist in vielen Fällen nicht möglich.

3.2.2. Umsetzungen mit Diazoinden

3.2.2.1. Photolyse von Diazoinden²⁶⁾

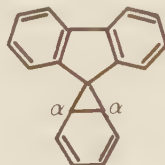
Bei der $[1+2]$ - Cycloaddition eines Carbens an Benzol ist eigentlich die Bildung eines Norcaradiens zu erwarten. In den meisten Fällen isolierte man jedoch stattdessen die valenzisomeren Cycloheptatriene.



In Lösung besteht die Möglichkeit, daß sich beide Formen in einer schnellen, reversiblen Valenzisomerisierung ineinander umwandeln. Als disrotatorische, electrocyclic Reaktion ist das für $[4n+2]$ - π -Systeme ein erlaubter Vorgang.

Untersuchungen haben nun gezeigt, durch welche Faktoren eine relative Stabilisierung der Norcaradiene erfolgen kann:

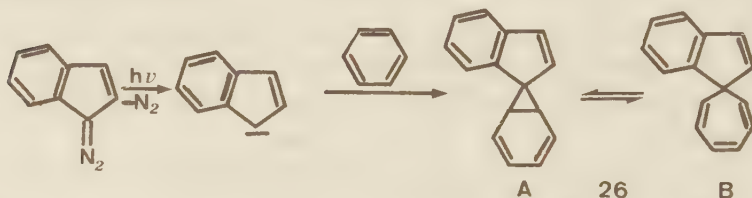
- (1) Fixierung der bicyclischen Form durch eine 1,6-Ringklammer, wie in **22**⁴⁵⁾
- (2) Einbeziehung der Norcaradien-Doppelbindungen in ein aromatisches System, wie in **23**⁴⁶⁾
- (3) Geeignete Substitution am Dreiring, wie in **24** und **25**

**22****23****24****25**

Zur Darstellung von Spiroverbindungen des Typs **24**⁴⁷⁾ und **25**⁴⁸⁾ photolysiert man substituierte Diazocyclopentadiene in Benzol. Das ^1H -NMR-Spektrum von **25** zeigt ein α -Protonensignal, dessen Lage weder für Norcaradiene noch für Cycloheptatriene typisch ist; die chemische Verschiebung hat vielmehr einen mittleren Wert. Dies ist ein Anhaltspunkt für das Vor-

liegen eines schnellen, reversiblen Gleichgewichts zwischen beiden Formen, welches sich in der Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums deutlich widerspiegeln sollte. Dies ist nach Untersuchungen von Dürr⁴⁸⁾ der Fall. Bei der Verbindung **24** konnte die Valenztautomerisierung in Lösung erst durch ¹³C-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden^{49a)}. Das Gleichgewicht liegt hier sehr weitgehend auf der Seite der Norcaradien-Form.

Die von uns erstmals dargestellten Diazoverbindungen **9–13** boten die Möglichkeit zur Synthese weiterer Norcaradiene und damit zum Studium des Einflusses der Benzoanellierung auf die Lage des Norcaradien-Cycloheptatrien-Gleichgewichtes. Zunächst soll hier die Photolyse von Diazoinden in Benzol behandelt werden:



Dazu bestrahlten wir in einer Photolyse-Umlaufapparatur eine Lösung von 1-Diazoinden in absolutem Benzol bei Raumtemperatur mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe. Nach 25 Stunden war die Reaktion unter Bildung von rund 2/3 der berechneten Stickstoffmenge beendet. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand durch Säulenchromatographie und Umkristallisieren gereinigt. Die Struktur der entstandenen Verbindung **26** wurde durch Spektren und Hydrierung bewiesen.

Das UV-Spektrum weist eine längstwellige Bande bei 305nm, eine Schulter bei 290nm und Maxima bei 257 und 213nm auf. Die gegenüber den Grundchromophoren Inden(249 bis 262nm) und Cycloheptatrien(261 und 199nm) bathochrome Verschiebung deutet auf eine Wechselwirkung der π -Systeme über den Dreiring hinweg hin. Die UV-Spektren sind in Abb.4 einander gegenübergestellt.

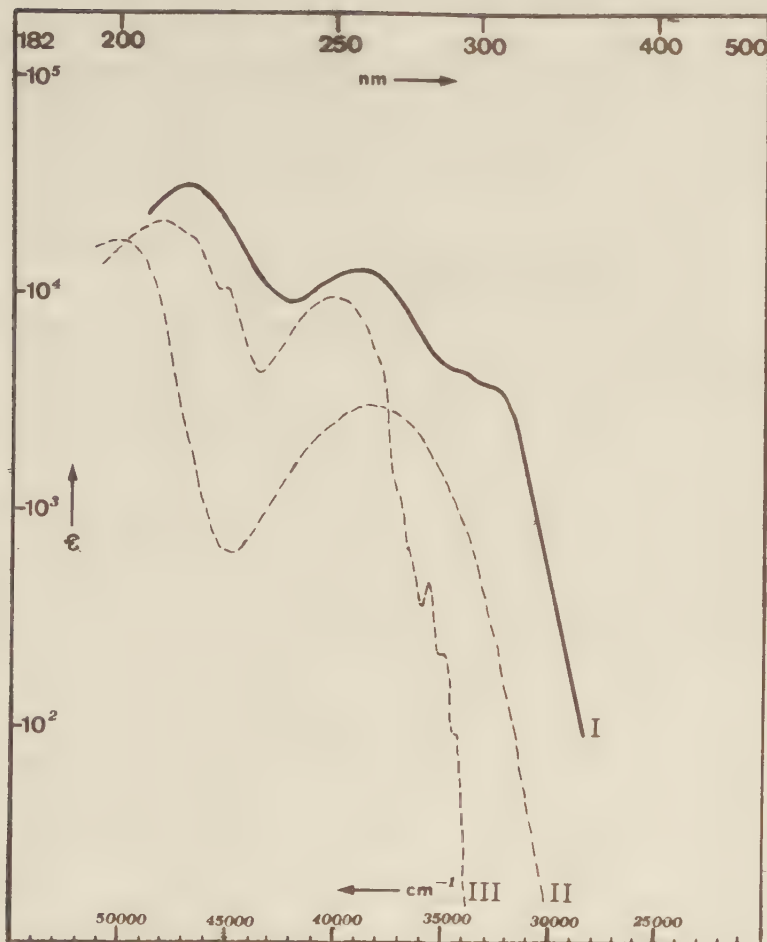


Abbildung 4. UV-Spektren von Spiro[inden-1.7'-norcaradien] **26**(I), Cycloheptatrien (II) und Inden (III)(in n-Heptan)

Das NMR-Spektrum bei Raumtemperatur (Abb.5) zeigt neben den Aromatensignalen zwei Dubletts bei $\delta=6,64$ und $6,17$, die mit der Kopplungskonstante $J=5,5\text{Hz}$ typisch für die Fünfring-Protonen im Inden sind. Die Resonanz der β - und γ -Protonen erscheint bei $\delta=6,35$, die der α -Protonen bei $\delta=4,10$.

Der Molpeak $m/e=192$ ergibt sich aus dem Massenspektrum, ebenso wie viele typische Fragmentionen-Peaks, z.B. bei 191 (Abspaltung von einem H), 165 und 139 (Abspaltung von Acetylen). Die Elementaranalyse bestätigt die Summenformel $C_{15}H_{12}$.

3.2.2.1.1. Temperaturabhängigkeit des Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewichts²⁶⁾

Zum Nachweis der fluktuierenden Struktur von **26** nahmen wir NMR-Spektren bei Temperaturen zwischen +106 und -116 Grad auf (Abb.5). Bereits bei -86°C. ist eine sehr deutliche Verbreiterung der Linien des Signals bei höherem Feld zu beobachten, bei -116°C. ist es beinahe verschwunden. Außerdem verschiebt es sich bei Abkühlung in Richtung höheren Feldes. Das weist ganz eindeutig darauf hin, daß es sich hier um das gemittelte Signal der α -Protonen handelt, wobei die Hochfeldverschiebung eine Erhöhung der Norcaradien-Konzentration anzeigt; die Resonanz der α -Protonen in Cycloheptatrienen erscheint bei größerer chemischer Verschiebung als bei Norcaradienen. Bei genügender Abkühlung sollten durch "Einfrieren" des Gleichgewichts die individuellen Signale der Valenzisomeren zu beobachten sein. Wegen zu schlechter Löslichkeit der Substanz bzw. Gefrieren der Lösung gelang uns das Erreichen bzw. Unterschreiten des Koaleszenzpunktes leider nicht. Die Ermittlung der Gleichgewichtslage erfolgte inzwischen^{49b)} durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Die Erhöhung der Norcaradien-Konzentration bei tieferer Temperatur beweist, daß diese Form die energieärmere ist. Das steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen an ähnlichen Verbindungen. In der Reihe Fluoren, Inden, Cyclopentadien findet man nun eine zunehmende Stabilisierung der Norcaradien-Komponente. Zur Erklärung dieses Befundes lassen sich vor allem zwei Effekte heranziehen:

- (1) Die sterische Hinderung sinkt in dieser Reihe für das Norcaradien stärker als für das Cycloheptatrien.
- (2) Die Acceptorwirkung der Norcaradien-Substituenten steigt in der gleichen Reihe an, was sich unter anderem durch das Fallen des pK_a -Wertes zu erkennen gibt. Dadurch wird die Delokalisierung des p-Orbitals von C-7 erleichtert. Dieses Kon-

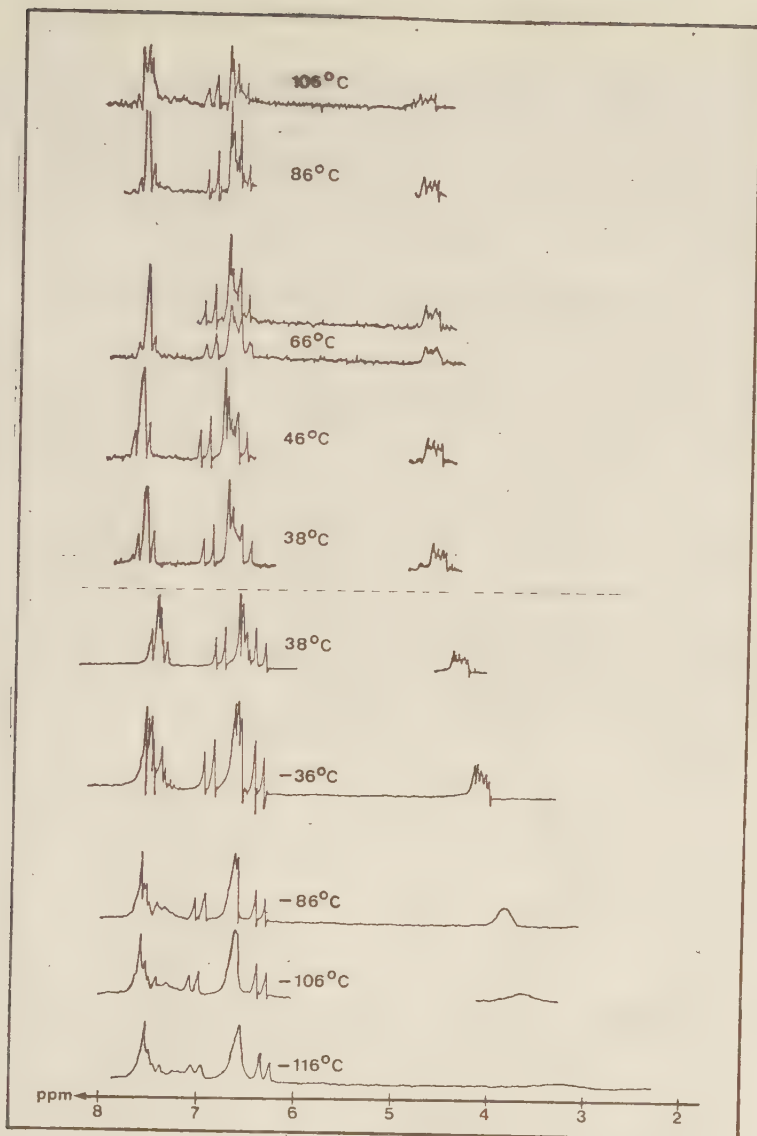


Abbildung 5. 60MHz-NMR-Spektren von Spiro[inden-1.7'-norcaradien] (26) bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Spektren oberhalb von +38°C wurden in Tetrachloräthylen, diejenigen unterhalb von 38°C in Kohlendisulfid/Aceton aufgenommen.

zept, bei dem man elektronische Wechselwirkungen zwischen den π -Substituenten am Dreiring und dessen Walsh-Orbitalen als den überwiegenden Grund für eine Stabilisierung bzw. Destabilisierung der Norcaradien-Form ansieht, wurde an unterschiedlich substituierten Verbindungen diskutiert⁴⁹⁻⁵¹).

3.2.2.1.2. Röntgenstrukturanalyse des Norcaradiens⁵²⁾

Eine Kristallstrukturanalyse des Spiro[inden-1.7'-norcaradiens] schien uns in zweierlei Hinsicht von besonderem Interesse. Erstens sind bisher nur wenige Untersuchungen an ähnlichen Verbindungen bekannt, und das Ergebnis sollte die Bestätigung für die Vermutung erbringen, daß im Kristallgitter die Norcaradien-Form als die in Lösung energieärmere vorliegt. Zweitens besteht dabei für den Norcaradien-Sechsring die Möglichkeit, sich in cis- oder trans-Stellung zum Benzolring - bezüglich des Cyclopropanrings - anzuordnen (Abb.6). Während **26A₁** und **26A₂** in Lösung vermutlich über das Cycloheptatrien miteinander im Gleichgewicht stehen, ist für die feste Substanz nur die sterisch weniger gehinderte trans-Form (**26A₁**) zu erwarten.

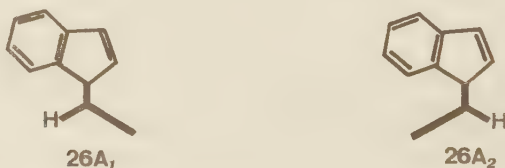


Abbildung 6. Die beiden stereoisomeren Formen des Norcaradiens **26A**. Fett gezeichnet: senkrecht zur Papierebene orientierter Norcaradienteil.

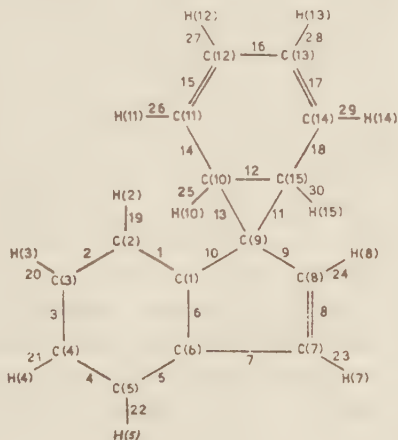
Die Kristalldaten ergaben sich aus Drehkristall-, Weissenberg- und Diffraktometer-Aufnahmen (MoK α -Strahlung, $\lambda=0,71068\text{\AA}$). Die Substanz kristallisiert im orthorhombischen System, Raumgruppe Pbca. Die Elementarzelle ($Z=8$) hat die Maße: $a=19,390(8)$, $b=16,074(7)$, $c=6,792(3)$ Å. Zur Strukturermittlung wurden die Intensitäten von 1853 unabhängigen, gleich gewichteten Reflexionen unter Winkeln zwischen $2,40^\circ$ und $25,00^\circ$ auf einem Sie-

mens-Diffraktometer gemessen. Unter Verwendung der Programme MULTAN (Germain, Main und Woolfson, 1971) und PHASE (Röntgenstrahlensystem, Universität von Maryland, 1967) wurde nach der "multisolution method" das Strukturproblem gelöst. Die Verfeinerung erfolgte nach der Voll-Matrix-Technik der kleinsten Quadrate mit anisotropen Temperatur-Faktoren für die Wasserstoffatome. Der R-Wert belief sich schließlich auf 0,057. Die erhaltenen Bindungslängen und -winkel gibt Tab.2 wieder.

Tabelle 2. Bindungslängen(Å) und Bindungswinkel(Grad) des Spiro[inden-1.7'-norcaradiens] (geschätzte Standardabweichung in Klammern)

1 = 1,377(5)	11 = 1,532(5)	21 = 1,07(5)
2 = 1,401(6)	12 = 1,520(5)	22 = 1,02(4)
3 = 1,389(6)	13 = 1,536(5)	23 = 1,06(4)
4 = 1,390(7)	14 = 1,464(6)	24 = 1,10(4)
5 = 1,385(6)	15 = 1,333(7)	25 = 1,06(4)
6 = 1,411(5)	16 = 1,437(7)	26 = 0,94(4)
7 = 1,466(6)	17 = 1,327(7)	27 = 0,89(4)
8 = 1,341(6)	18 = 1,472(6)	28 = 0,91(5)
9 = 1,476(5)	19 = 1,05(4)	29 = 0,98(4)
10 = 1,479(5)	20 = 1,05(5)	30 = 0,98(4)

1,2 = 118,7(4)
1,6 = 120,3(4)
1,10 = 131,8(3)
2,3 = 120,0(4)
3,4 = 120,8(4)
1,5 = 118,6(4)
5,6 = 120,9(3)
5,7 = 131,6(3)
6,7 = 107,5(3)
6,10 = 107,9(3)
7,8 = 109,8(3)
8,9 = 109,8(4)
9,10 = 105,0(3)
9,11 = 124,3(3)
9,13 = 123,9(3)
10,11 = 120,4(3)
10,13 = 119,0(3)
11,12 = 60,4(2)
11,13 = 59,4(2)
11,18 = 119,6(3)
12,13 = 60,2(2)
12,14 = 116,1(3)
12,18 = 116,4(3)
13,14 = 121,0(3)
14,15 = 122,2(4)
15,16 = 121,2(4)
16,17 = 121,4(4)
17,18 = 121,9(4)



Im Prinzip entspricht die gefundene Struktur derjenigen des 2,5-Dimethyl-7,7'-dicyano-norcaradiens, die von Fritchie 1966⁵³⁾ bestimmt wurde. Der Unterschied besteht im wesentlichen darin, daß bei unserem Spironorcaradien geringere Differenzen der Bindungslängen im Cyclopropanring auftreten: mit 1,520 bis 1,536 Å sind hier alle Bindungen länger als im Cyclopropan selbst (1,510 Å); bei der Dicyanoverbindung verursachen die stark elektronegativen Substituenten dagegen eine erhebliche Deformation des Dreirings (Bindungslängen 1,501 bis 1,559 Å). Im übrigen erwies sich, wie erwartet, die vorliegende Struktur des Spironorcaradiens als die trans-Form.

3.2.2.2. Thermolyse von Diazoinden

3.2.2.2.1. Reaktionen mit Alkenen

Wir fanden, daß sich eine Reihe von substituierten Alkenen wie erwartet in meist glatter Reaktion mit Diazoinden umsetzt. Unter Addition und anschließender Stickstoffabspaltung fallen als Produkte stets direkt die Cyclopropane an. Die auf diesem Wege direkt und indirekt (nach Folgeumsetzungen) erhaltenen Verbindungen **27a-j** sind mit ihren Ausbeuten und Schmelzpunkten in Tab.3 zusammengefaßt.

Zur Umsetzung wurde Diazoinden entweder in der flüssigen Äthenkomponente (im Überschuß) oder in einem Lösungsmittel wie Äther oder Tetrahydrofuran mit äquimolaren Mengen des Alkenderivats leicht erwärmt. Die Reaktion ist exotherm und führt, sofern die Reaktionswärme nicht durch ein Lösungsmittel abgeführt wird, leicht zur Verpuffung. Die Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgte nach Abziehen des Lösungsmittels entweder durch Umkristallisation, durch Kugelrohrdestillation im Vakuum oder durch Säulenchromatographie. Einige der gewonnenen Säurederivate wurden zu den entsprechenden Carbonsäuren verseift (**27a** → **27c**, **27d** → **27e**, **27g** u. **27j** → **27h**).

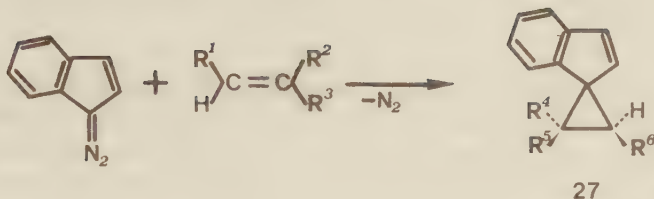


Tabelle 3. Spirocyclopropane aus Diazoinden und Athen-
derivaten

eingesetztes Alken			erhaltene Spiroverbdg.			27	Ausb. (%)	Schmp. (°C)
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶			
CO ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	H	CO ₂ C ₂ H ₅	H	CO ₂ C ₂ H ₅	a	62	92-93
CO ₂ C ₂ H ₅	H	CO ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	H	CO ₂ C ₂ H ₅	a	62	92-93
CO ₂ CH ₃	H	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	H	CO ₂ CH ₃	b	60	(01)
27a →			COOH	H	COOH	c	75	242-3
			H			d	50-67	194-5
27d →			H	COOH	COOH	e	60	242-3
CO ₂ CH ₃	H	H	H	H	CO ₂ CH ₃	f ¹⁾	85	(01)
CO ₂ C ₂ H ₅	H	H	H	H	CO ₂ C ₂ H ₅	g ^{1,2)}	80	(01)
27g →			H	H	COOH	h ¹⁾	80	(01)
CN	H	H	H	H	CN	i	97	150
CONH ₂	H	H	H	H	CONH ₂	j	40	230-1
27j →			H	H	COOH	h ²⁾	56	168-9

¹⁾ Gemisch der beiden Diastereomeren

²⁾ wurde bereits auf anderem Wege synthetisiert⁵⁴⁾

Bei der Reaktion mit Maleinsäurediäthylester entsteht das gleiche Produkt wie aus Fumarsäurediäthylester, die Addition verläuft also nicht-stereospezifisch. Dieses Resultat entspricht den Ergebnissen analoger Umsetzungen mit Diazofluoren⁵⁵⁾ und steht im Einklang mit den bereits erwähnten Hypothesen von Skell. Offensichtlich reagiert Indenyliden als Triplett-Carben. Bemerkenswert ist, daß zur experimentellen Überprüfung der Skell'schen

Hypothesen bisher fast immer photolytisch erzeugte Carbene angewendet wurden; unsere Ergebnisse scheinen nun die Vermutung weiter zu bekräftigen, daß thermolytisch erzeugte Carbene sich ebenfalls entsprechend den Skell'schen Regeln verhalten.

Die angenommenen Strukturen der Spirocyclopropane wurden durch Spektren bewiesen. Dabei erwies sich, speziell bei der Erkennung stereoisomerer Formen, die NMR-Spektroskopie als besonders nützlich.

Für den Diäthylester **27a** liefert das Massenspektrum den Molpeak $m/e=286$ und 213 als charakteristischen Fragmentpeak (Abspaltung der Estergruppe). Im NMR-Spektrum (Abb.7) erkennt man deutlich zwei nicht äquivalente Estergruppen. Dabei müssen die Signale bei höherem Feld den Äthylprotonen zugeordnet werden, die dem Benzolring zugewendet sind und so durch ihre Lage über der Aromatenebene eine diamagnetische Verschiebung erleiden. Im IR-Spektrum finden sich Banden bei 3060cm^{-1} (CH in Cyclopropanen) sowie bei 1740 und 1725cm^{-1} (CO in gesättigten Estern). Die Struktur der durch Verseifung erhaltenen Dicarbonsäure **27c** ist ebenfalls durch das NMR-Spektrum (Abb.8) und durch das IR-Spektrum (Abb.9) eindeutig gesichert.

Ebenso zeigt das NMR-Spektrum von **27b** (Abb.10) zwei getrennte Singuletts für die Methylgruppen, von denen wieder das mit dem kleineren δ -Wert zu der "syn"-ständigen Gruppe gehört. Zufällig sind hier die chemischen Verschiebungen der Cyclopropanprotonen außerordentlich ähnlich, so daß beide Signale als ein Singulett erscheinen. Erst durch Zugabe von $\text{Eu}(\text{fod})_3^*)$ als Verschiebungsreagens (Komplexierung an den Estergruppen) gehen die Signale durch Wandern nach tieferem Feld soweit auseinander, daß sie, wie aus Abb.10 ersichtlich ist, als getrennte Dubletts erscheinen. Im IR-Spektrum finden sich die typischen Banden, die massenspektrometrisch gefundene Molmasse ist 258.

^{*)} $\text{Eu}(\text{fod})_3 = \text{Tris-(1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-dimethyl-4,6-octandion)-europium(III)}$

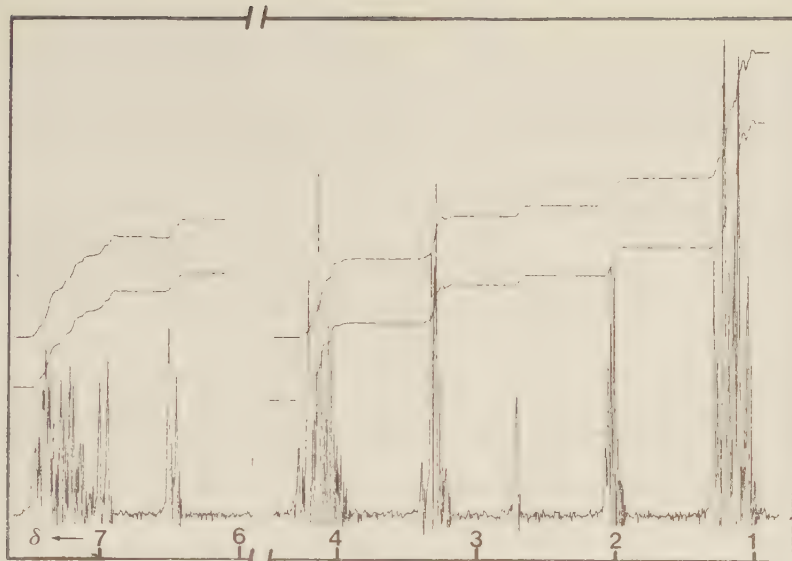


Abbildung 7. 100MHz-NMR-Spektrum von Spiro[cyclopropan-1.1'-inden]-trans-2,3-dicarbonsäure-diäthylester (27a) (in Aceton- d_6)

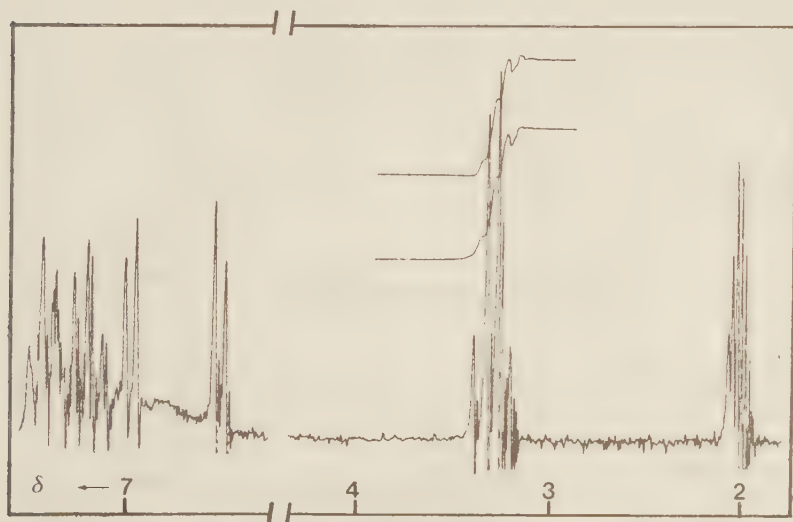


Abbildung 8. 100MHz-Spektrum der Spiro[cyclopropan-1.1'-inden]-trans-2,3-dicarbonsäure (27c) (in Aceton- d_6)

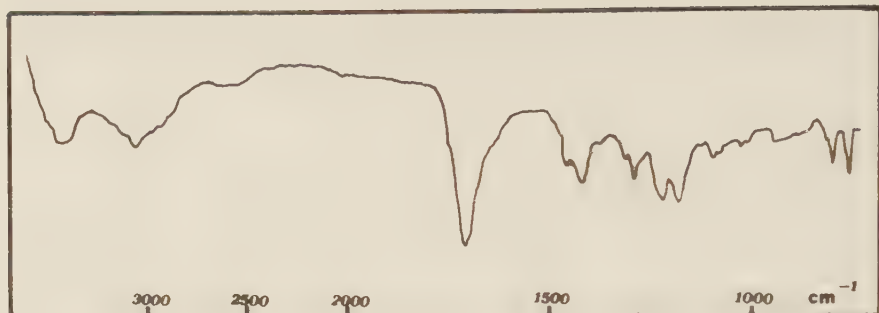


Abbildung 9. IR-Spektrum der Spiro[cyclopropan-1.1'-inden]-trans-2,3-dicarbonsäure(27c)(in KBr)

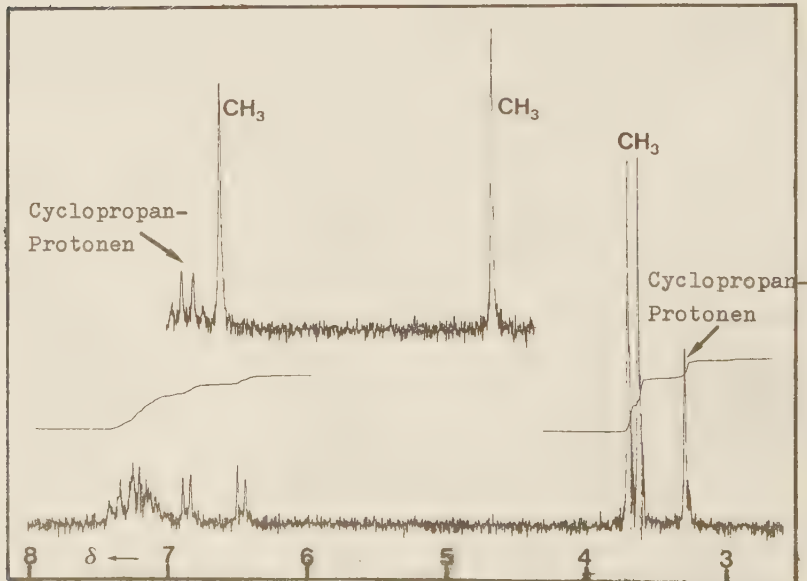


Abbildung 10. 100MHz-Spektrum von Spiro[cyclopropan-1.1'-inden]-trans-2,3-dicarbonsäure-dimethylester(27b)(in CCl_4), ohne(unteres Spektrum) und mit Shift-Reagens(oberes Spektrum)

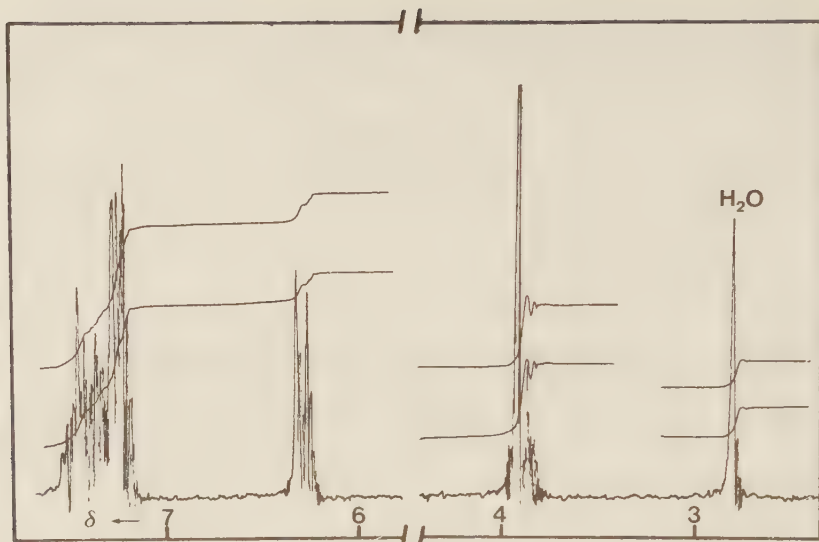


Abbildung 11. 100MHz-Spektrum von Spiro[cyclopropan-1,1'-inden]-2,3-dicarbonsäure-anhydrid(27d)(in Aceton-d₆)

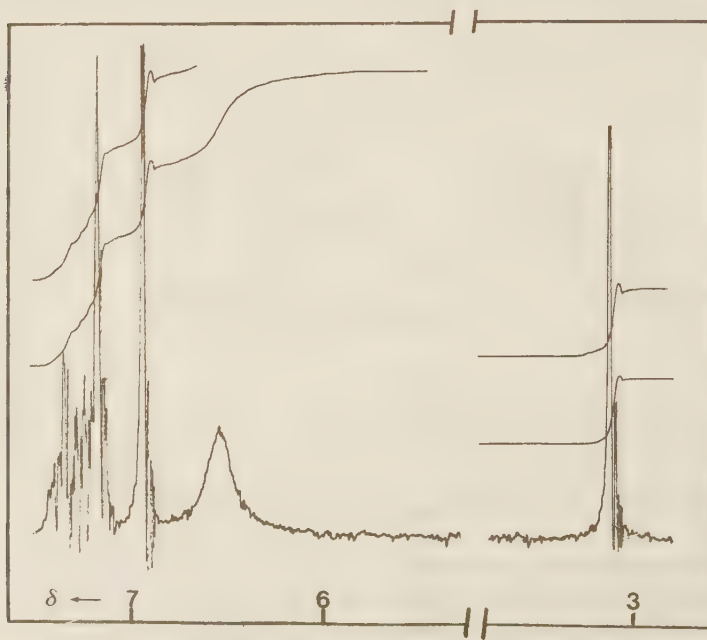


Abbildung 12. 100MHz-Spektrum der Spiro[cyclopropan-1,1'-inden]-cis-2,3-dicarbonsäure(27e)(in Aceton-d₆)

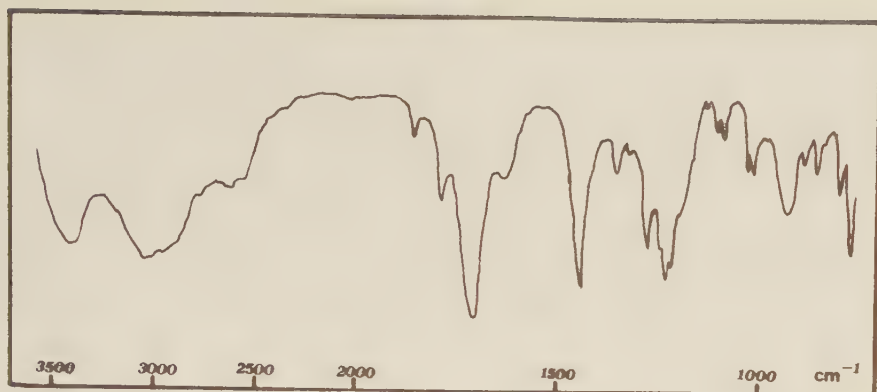


Abbildung 13. IR-Spektrum der Spiro[cyclopropan-1.1'-inden]-cis-2,3-dicarbonsäure(27e)(in KBr)

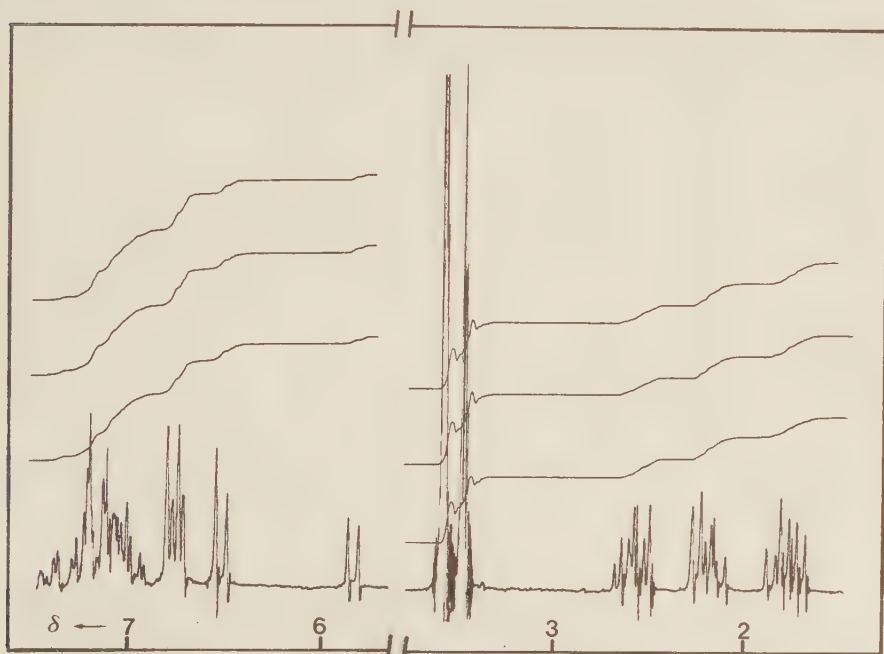


Abbildung 14. 100MHz-NMR-Spektrum von syn,anti-Spiro[cyclopropan-1.1'-inden]-2-carbonsäure-methylester(27f)(in CCl_4)

kohlenstoff unterschiedliche Mengen von Eu(fod)_3 zugesetzt und die NMR-Spektren aufgenommen. Durch die Komplexbildung an der Estergruppe verschieben sich die Signale in Richtung tieferen Feldes, und zwar umso mehr, je näher das betrachtete Proton am Komplexzentrum liegt; insgesamt sollten die Abweichungen bei der anti-Form stärker sein, da der Komplex aus sterischen Gründen etwas stabiler ist. Die chemischen Verschiebungen der Methyl- und Cyclopropan-Protonen sind in Tab.4 zusammengestellt.

Tabelle 4. Chemische Verschiebungen(in ppm) der Methyl- und Cyclopropan-Protonen von **27f** bei verschiedenen Konzentrationen von shift-Reagens(O-XI). Die Bezeichnungen gem., cis und trans bezeichnen die Stellung der Dreiring-Protonen bezüglich der Estergruppe.

	syn- CH_3	anti- CH_3	syn- trans	syn- cis	syn- gem.	anti- trans	anti- cis	anti- gem.
O	3,47	3,57						
I	3,78	4,14						
II	3,98	4,52		2,59				3,36
III	4,22	5,03	2,14	2,81	3,24	2,35	3,41	3,80
IV	4,56	5,66	2,25	3,13	3,54	2,59	3,95	4,36
V	4,86	6,20	2,35	3,40	3,82	2,79	4,41	
VI	5,15	6,66	2,48	3,69	4,10	3,00	4,82	5,24
VII	5,18	6,71	2,48	3,71	4,11	3,00	4,84	5,27
VIII	5,73	7,58	2,67	4,24	4,64	3,35	5,60	6,04
IX	6,12	8,15	2,80	4,60	5,00	3,56	6,05	6,56
X	6,60	8,82	2,96	5,10	5,46	3,82	6,70	7,14
XI	7,10	9,44	3,15	5,58	5,92	4,07	7,22	
Geradensteigung			0,3496	0,9629	0,9352	0,3901	0,8620	0,8834

Man sieht, daß sich bei gleichem Eu(fod)_3 -Zusatz das Methylsignal bei tieferem Feld jeweils erheblich stärker verschiebt als das andere; es muß somit zu der anti-Form gehören. Aus den Intensitäten erkennt man leicht die zugehörigen Fünfring-Protonen; im Vergleich zur syn-Form ist das H-2 des Indens erheblich nach tieferem Feld verschoben. Das aus den Integralen er-

sichtliche Überwiegen der anti-Form ist aus sterischen Gründen leicht einzusehen.

Die Zugehörigkeit der verschobenen Cyclopropanprotonen-Signale zum jeweiligen Diastereomeren ergibt sich eindeutig durch Anwendung einer einfachen, seit einiger Zeit bekannten Methode^{57,58}). Allgemein trägt man dazu alle gemessenen δ -Werte gegen die chemische Verschiebung eines der Signale auf. Gehört ein Proton zum gleichen Diastereomeren wie das auf der Abszissenachse aufgetragene, so liegen seine chemischen Verschiebungen (für verschiedene Konzentrationen an shift-Reagens) auf einer Geraden, für die δ -Werte des anderen Stereoisomeren ergeben sich Kurven.

In unserem Fall ergab die Auftragung der Verschiebungen aller sechs Dreiringprotonen-Signale gegen die der syn- bzw. anti-Methylgruppe je drei Geraden. Der Korrelationskoeffizient lag durchweg bei 0,9999, für die Kurven hingegen zwischen 0,9973 und 0,9989, womit sich der Wert dieses einfachen Verfahrens deutlich erweist. Die erhaltenen Geraden und Kurven zeigt Abb.15. Die eindeutige Erkennung der drei Cyclopropanprotonen war durch Ermittlung der Kopplungskonstanten und Vergleich mit bekannten, ähnlichen Systemen⁵⁸) möglich.

Im übrigen wird die Struktur noch durch das IR-Spektrum (Carbonylbande) und das Massenspektrum bestätigt: Molpeak $m/e=200$ sowie zahlreiche charakteristische Fragmentpeaks (Abspaltung von OCH_3 , H , CO_2 , COOCH_3 etc.).

In ganz entsprechender Weise entstand auch der Athylester⁵⁴) **27g** als Diastereomeregemisch, wie sich aus dem NMR-Spektrum (Abb.16) eindeutig ergibt. Auch hier ließen sich die beiden Stereoisomere am leichtesten durch die Lage der Fünfring-Protonen-Signale unterscheiden. Die anti-Form überwog etwa gleichermäßen (Molverhältnis 7:4). Das IR-Spektrum ähnelt dem von **27f**, im Massenspektrum fanden sich der Molpeak $m/e=214$ und typische Fragmentpeaks.

Die Verseifung lieferte die Monocarbonsäure **27b**, ebenfalls als Gemisch der Diastereomeren, jedoch war die syn-Form nur noch zu 17% enthalten, wie sich aus dem NMR-Spektrum (Abb.17) ergab. Diese Änderung des Molverhältnisses war offensichtlich durch die Aufarbeitung bedingt. Die Säure ist durch das Signal des Car-

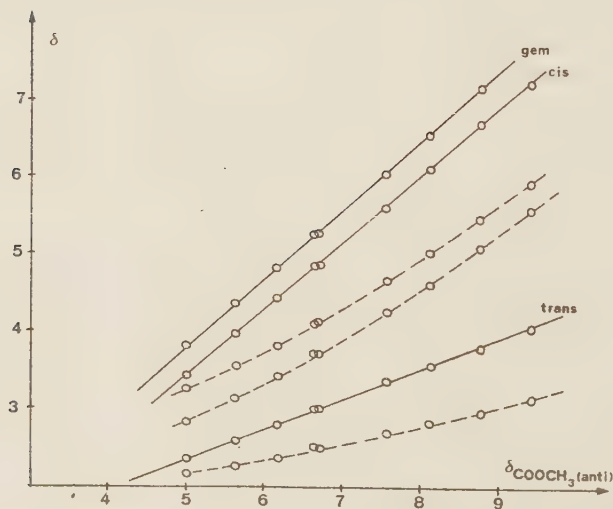
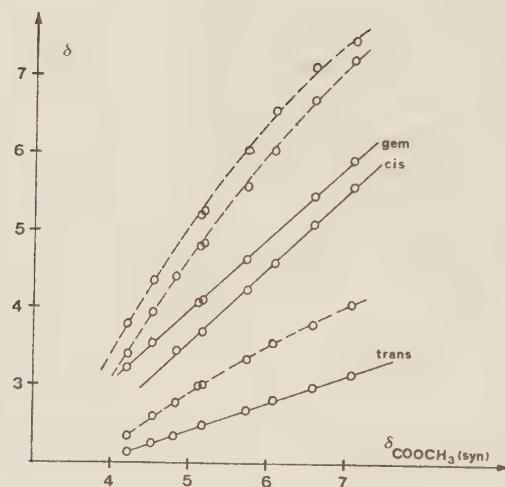


Abbildung 15. Chemische Verschiebungen der sechs Cyclopropanprotonen des syn,anti-Spiro[cyclopropan-1.1'-inden]-2-carbonsäure-methylester (32f) bei Zugabe von Shift-Reagens in Abhängigkeit von den δ -Werten der Methylgruppen

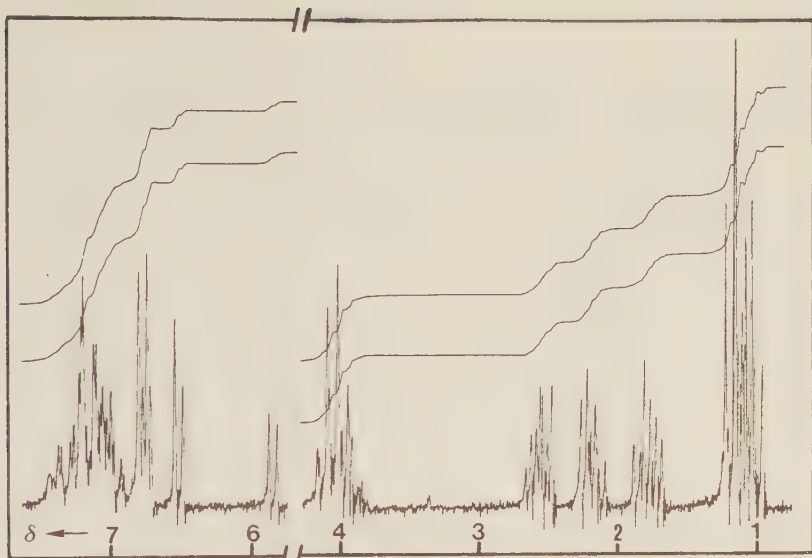


Abbildung 16. 100MHz-NMR-Spektrum von syn,anti-Spiro[cyclopropan-1.1'-inden]-2-carbonsäure-äthylester (27g) (in CCl_4)

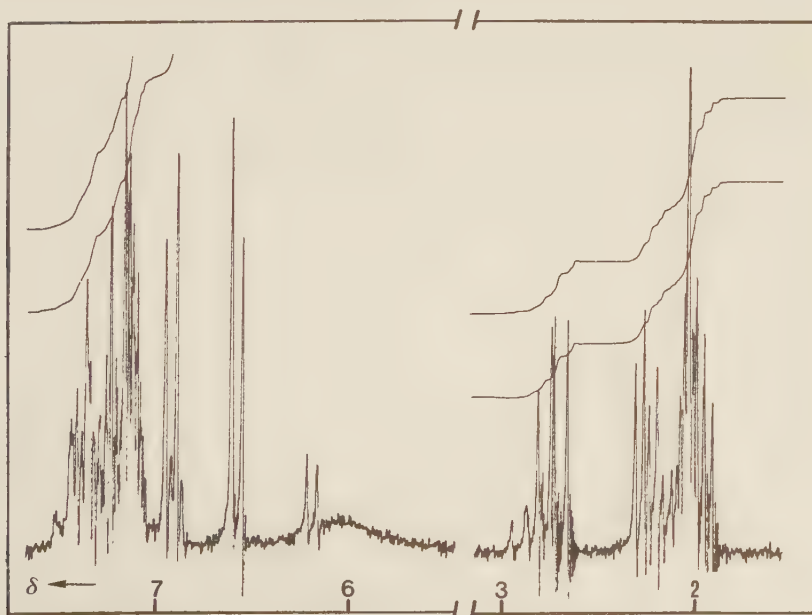


Abbildung 17. 100MHz-NMR-Spektrum der syn,anti-Spiro[cyclopropan-1.1'-inden]-2-carbonsäure (27h) (in Aceton-d_6)

boxylprotons, das bei D_2O -Zugabe verschwindet, sowie durch IR- und Massenspektrum (Molpeak $m/e=200$) charakterisiert.

Das Nitril **27i** fiel gleichfalls als Gemisch der beiden Isomeren an (67% anti-form). Im NMR-Spektrum (Abb. 18) bilden dabei die Signale aller Cyclopropanprotonen ein Multiplett. Die CN-Schwingung findet sich im IR bei 2255cm^{-1} . Der Molpeak ist $m/e=167$.

Bei der Darstellung des Amids **27j** fiel ein gut kristallisiertes Produkt an, das sich erstaunlicherweise als frei von Isomeren erwies. Die Lage der Inden-Protonen-Signale (NMR-Spektrum Abb. 19) deutet auf das Vorliegen der anti-Form hin. Wie man an den beiden breiten, durch D_2O -Austausch verschwindenden Resonanzen sieht, sind die Amid-Protonen nicht äquivalent; offenbar ist durch den partiellen Doppelbindungscharakter der CN-Bindung die freie Rotation der NH_2 -Gruppe merklich gehindert. Das IR-Spektrum zeigt NH-Schwingungen bei 3350 und 3170cm^{-1} . Der Molpeak wurde zu $m/e=185$ gefunden, die Abspaltung der Aminogruppe lieferte einen Fragmentpeak bei 169. Die Bildung der syn-Form konnte nicht nachgewiesen werden, ist aber nicht auszuschließen.

Die durch Verseifung gewonnene Monocarbonsäure⁵⁴⁾ **27h** erwies sich durch Vergleich mit dem schon erwähnten Diastereomerengemisch als reines anti-Isomeres (NMR-Spektrum Abb. 20) und bestätigte damit die vermutete anti-Konfiguration des Amids **27j**.

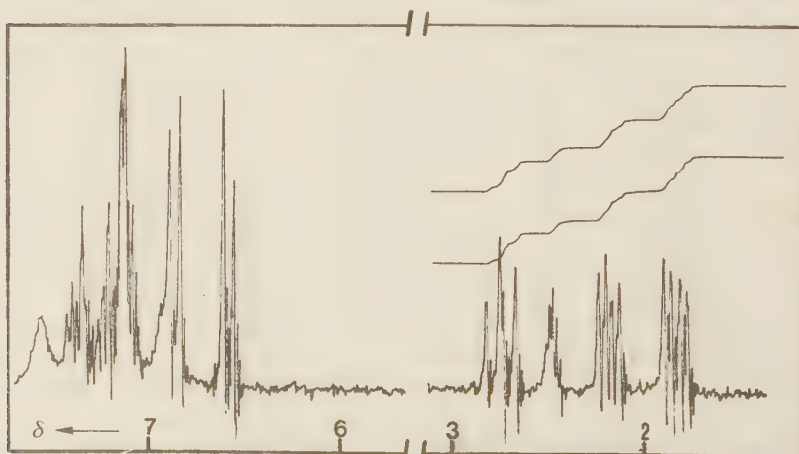


Abbildung 19. 100MHz-NMR-Spektrum von anti-Spiro[cyclopropan-1,1'-inden]-2-carbonsäureamid (**27j**) (in $DMSO-d_6$)

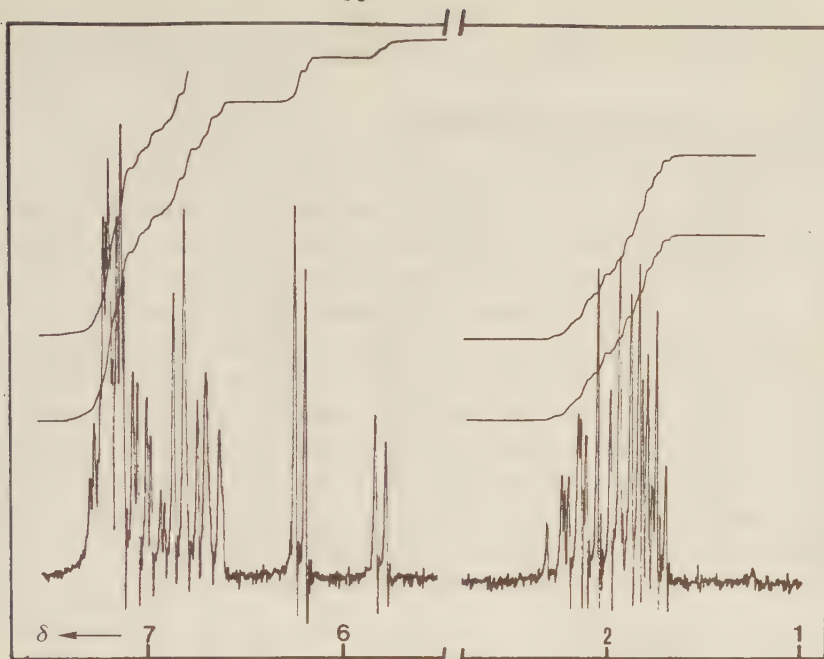


Abbildung 18. 100MHz-NMR-Spektrum von syn,anti-Spiro[cyclopropan-1.1'-inden]-2-carbonsäurenitril (27i) (in CCl_4)

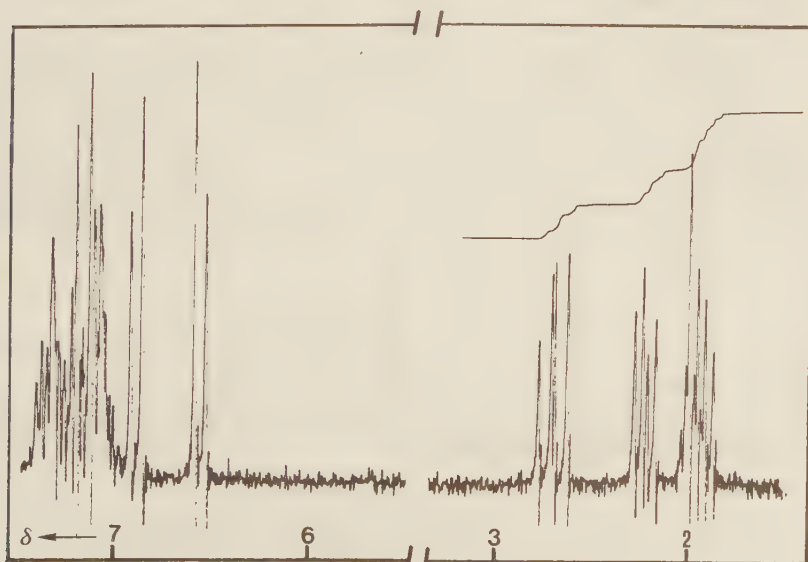
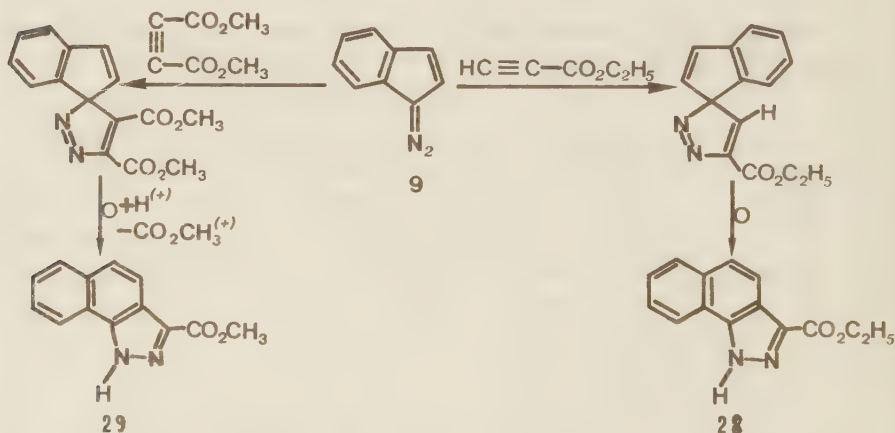


Abbildung 20. 100MHz-NMR-Spektrum der anti-Spiro[cyclopropan-1.1'-inden]-2-carbonsäure (27h) (in Aceton-d_6)

3.2.2.2. Reaktionen mit Alkinen

Die Zielsetzung dieser Arbeit schloß besonders Versuche zur Darstellung von Cyclopent[cd]indenen mit ein; einen Weg dazu eröffnet möglicherweise die Addition von Alkinen an Diazoinden und die Thermolyse der erhaltenen Zwischenstufen.

Wir untersuchten zunächst die Umsetzung von Diazoinden mit Propiolsäureäthylester und Acetylendicarbonsäuredimethylester in Tetrahydrofuran. Die Reaktionen verliefen viel weniger glatt als mit Olefinen und führten unter mäßiger Stickstoffabspaltung zu Produktgemischen, aus denen sich nach Abtrennen durch Säulenchromatographie lediglich die 1H-Benz[g]indazole **28** und **29** in geringen Ausbeuten isolieren ließen. Im Rahmen ähnlicher Untersuchungen⁵⁹⁾ wurden neben den Spiropyrazolen und anderen umgelagerten Produkten ebenfalls Indazole beobachtet.



Offenbar unterliegen die primär gebildeten Spiropyrazolenine einer Umlagerung, die im Falle disubstituierter Produkte mit der Abspaltung eines Restes - hier CO_2CH_3 - verbunden ist. Der Mechanismus dieser säurekatalysierten, von van Alphen⁶⁰⁾ entdeckten Umlagerung ist noch nicht restlos geklärt.

Die Strukturen folgen eindeutig aus den Spektren. In den NMR-Spektren (Abb. 21 und 22) findet sich ein breites Signal bei tiefem Feld, das einem Proton entspricht und bei D_2O -Austausch verschwindet. Folglich kann es sich dabei unter den gegebenen Be-

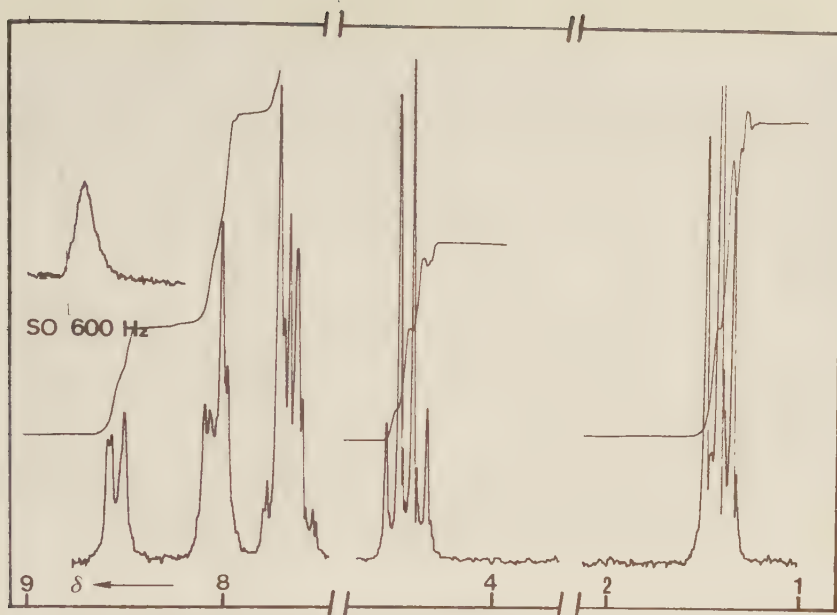


Abbildung 21. 100MHz-NMR-Spektrum von 1H-Benz[g]indazol-3-carbonsäure-äthylester (28) (in DMSO- d_6)

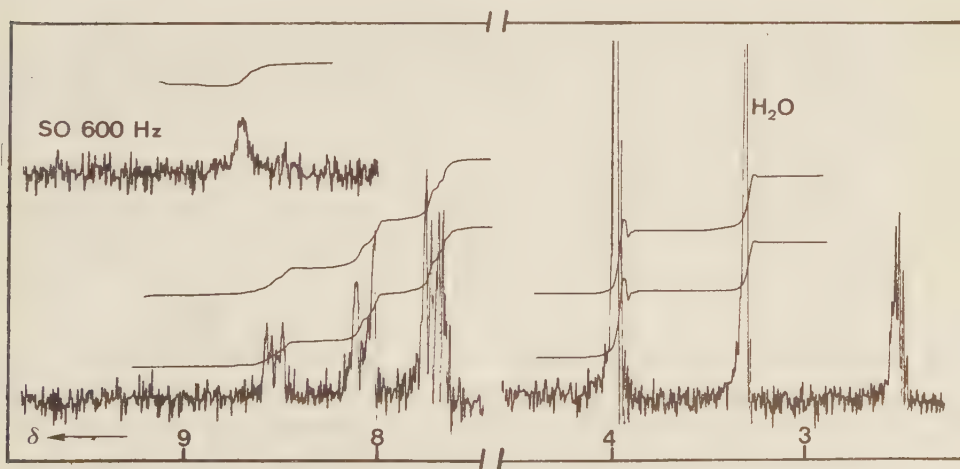
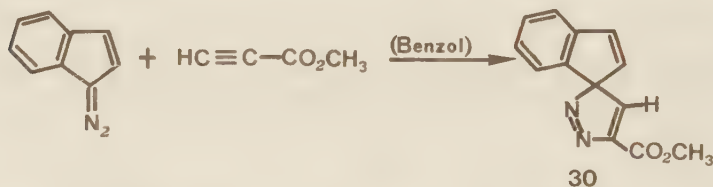


Abbildung 22. 100MHz-NMR-Spektrum von 1H-Benz[g]indazol-3-carbonsäure-methylester (29) (in DMSO- d_6)

dingungen nur um ein NH-Proton handeln. Die IR-Spektren enthalten typische Banden für CO- und NH-Schwingungen. In den Massenspektren erkennt man die Molpeaks $m/e=240$ bzw. 226. Außerdem sind Fragmentationenpeaks für die Abspaltung der Estergruppen vorhanden. Die angenommenen Summenformeln werden durch die Analysendaten bestätigt.

Da die Umsetzungen in Tetrahydrofuran nicht zu den gewünschten Substanzen führten, setzten wir auch Benzol als Lösungsmittel ein. Hier liefen schon bei 0°C im Verlauf einiger Stunden ziemlich glatte Reaktionen ab, die dünnschichtchromatographisch verfolgt wurden.

Bei der Umsetzung mit Acetylcyclopropancarbonsäureester entstand dabei eine orangefarbene Komponente, die als Spiro[inden-1,3'-pyrazolenin]-5'-carbonsäure-methylester (**30**) identifiziert wurde.



Prinzipiell sind hier zwei Additionsrichtungen des Dipolarophils möglich. Wie von ähnlichen Arbeiten her bekannt⁶¹⁾ und theoretisch begründet wurde^{43,44)}, erfolgt die Addition meist regioselektiv in der angegebenen Orientierung.

Das NMR-Spektrum (Abb.23) zeigt außer den Sechsring-Protonen ein Singulett für H-4' bei $\delta=6,69$, zwei Dubletts bei $\delta=6,87$ und $\delta=6,57$ für H-2 und H-3 sowie das Methylsignal. Aus dem Massenspektrum folgt die Molmasse 226.

Die Reaktion mit Acetylcyclopropancarbonsäureestern in Benzol lieferte ebenfalls eine gelbe Substanz, die als Öl relativ rein isoliert, aber nicht mit Sicherheit identifiziert werden konnte. Vieles, insbesondere die Art des Syntheseweges, deutet darauf hin, daß es sich bei der Stickstoff-haltigen, thermolabilen Substanz um das entsprechende Spiropyrazolenin **31** handelt. Beim Versuch des Umkristallisierens aus Benzol spaltete die Verbindung spontan Stickstoff ab und ging dabei in eine andere gelbe Sub-

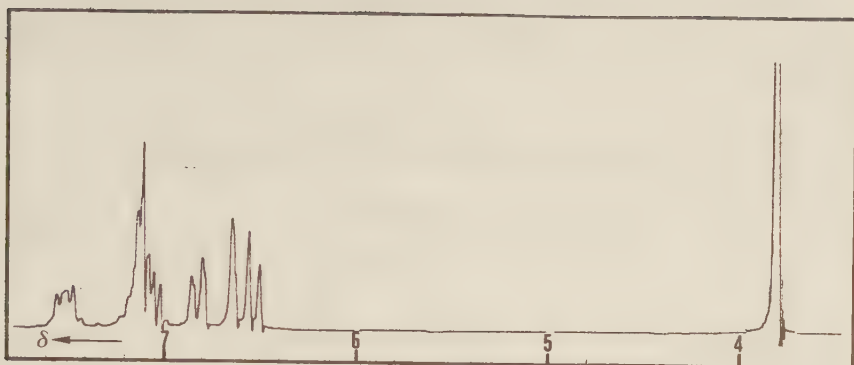


Abbildung 23. 100MHz-NMR-Spektrum von Spiro[inden-1,3'-pyrazolenin]-5'-carbonsäure-methylester(30)(in CCl_4)

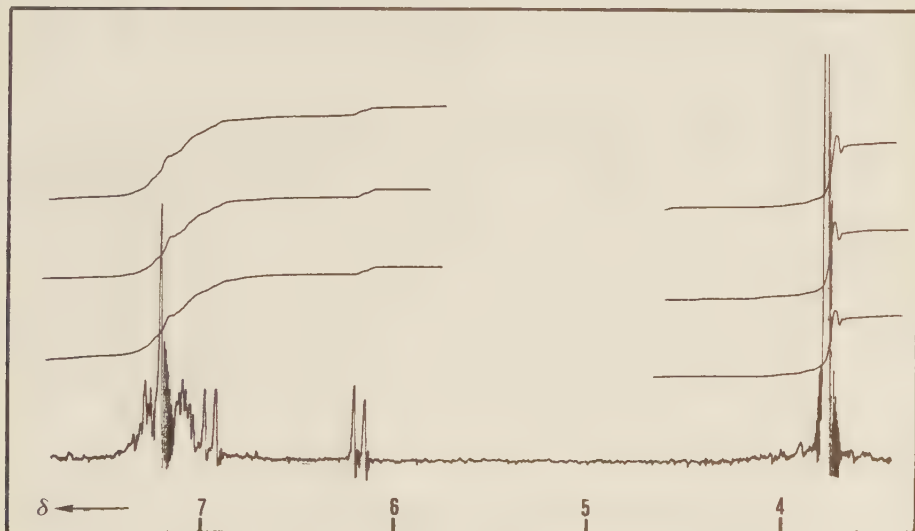
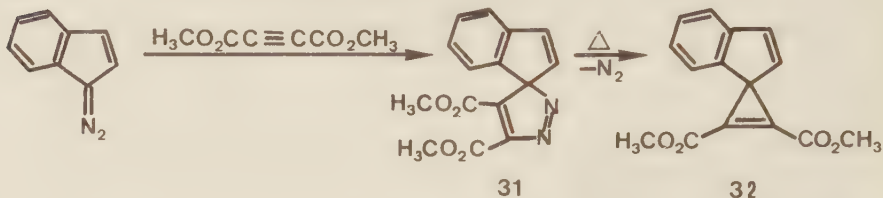


Abbildung 24. 100MHz-NMR-Spektrum von Spiro[cyclopropen-1,1'-inden]-2,3-dicarbonsäure-dimethylester(32)(in CCl_4)

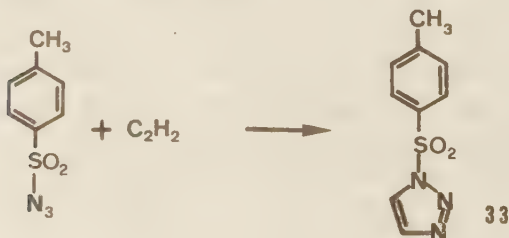
stanz über, die auch beim Erwärmen des Reaktionsgemisches direkt entstand und als Spiro[cyclopropen-1.1'-inden]-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (**32**) erkannt wurde.



Im NMR-Spektrum von **32** (Abb.24) erkennt man das Singulett der beiden äquivalenten Methylgruppen und das typische AB-System der Fünfring-Protonen. Das IR-Spektrum zeigt bei 1735cm^{-1} die für Ester typische Carbonylbande sowie die für Cyclopropene charakteristische $\text{C}=\text{C}$ -Schwingung bei 1635cm^{-1} . Die längstwellige Absorption im UV-Spektrum (Abb.25) liegt bei 285nm . Im Massenspektrum finden sich der Molpeak ($m/e=256$) und Fragmentationenpeaks für die Abspaltung von OCH_3 bzw. CH_3OH ($m/e=225$ bzw. 224).

Das entsprechende Cyclopropen aus **30** wurde bisher nicht beobachtet.

Schließlich untersuchten wir noch die Umsetzung von Diazoiniden mit Acetylen selbst. Dazu wurde die Ausgangsverbindung in Tetrahydrofuran gelöst, die Lösung im Laborautoklaven bei 10Atm. mit Acetylen gesättigt und auf 50°C. erwärmt. Nach eintägiger Reaktionszeit wurde das Gemisch untersucht. Eines der entstandenen Produkte konnte in kristalliner Form isoliert und seine Struktur geklärt werden; dieses Produkt hatte sich durch Addition von Acetylen an p-Tosylazid, das als Verunreinigung noch im Diazoiniden enthalten war, gebildet. Es handelte sich um 1-(p-Tosyl)-1H-1,2,3-triazol (**33**).



Eine gezielte Synthese unter Einsatz von reinem p-Tosylazid lieferte das Triazol glatt und in sehr guter Ausbeute.

Der Strukturbeweis erfolgt durch die Spektren. Im Aromatenbereich zeigt das NMR-Spektrum (Abb. 26) je ein AB-System für die Triazol- wie für die benzol-Protonen. Im IR-Spektrum finden sich Banden bei 1580 und 1180 cm^{-1} , typisch für Sulfonamidgruppierungen. Das Massenspektrum läßt außer dem Molpeak ($m/e=223$) intensive peaks für den Tosyl- und den Benzolsulfonsaurerest ($m/e=155$ bzw. 140) erkennen. Die Analyse bestätigt die Summenformel $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$.

Daß das erwartete Spiro-inden-pyrazolenin bzw. Spiro-inden-cyclopropen nicht isoliert werden konnte, steht im übrigen in Übereinstimmung mit diesbezüglichen Resultaten bei der Umsetzung von Diazofluoren mit Acetylen⁶²).

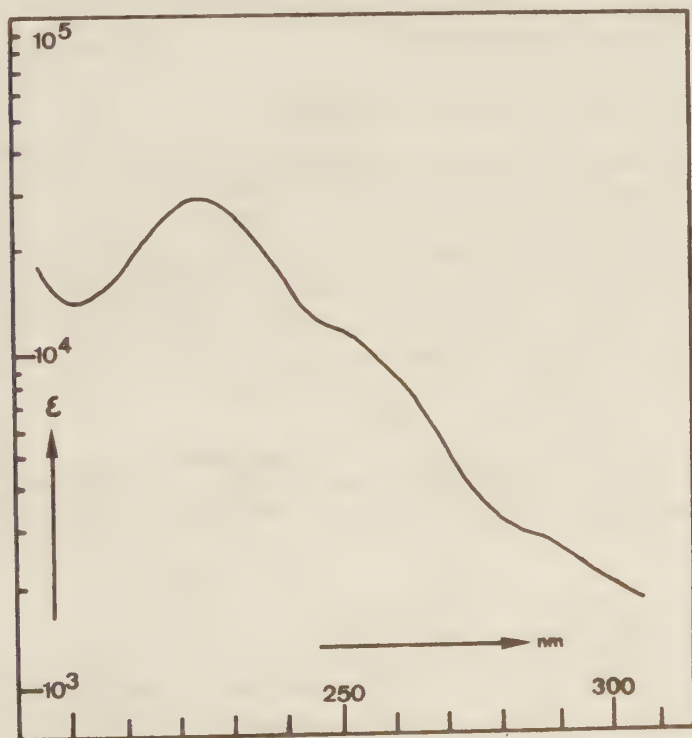


Abbildung 25. UV-Spektrum von Spiro[cyclopropen-1,1'-inden]-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (32) (in n-Hexan)

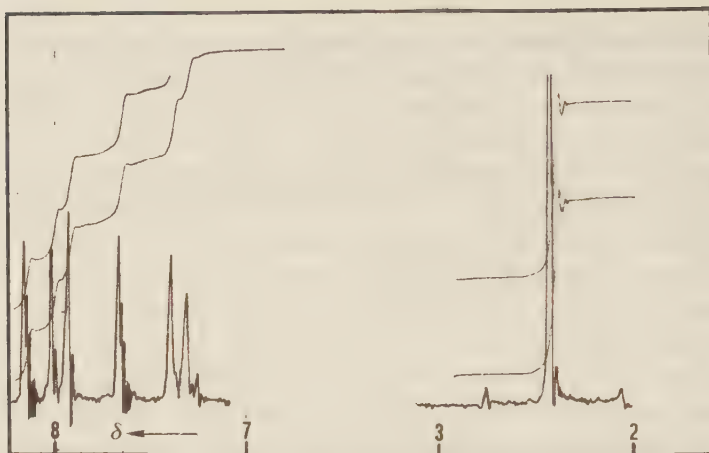
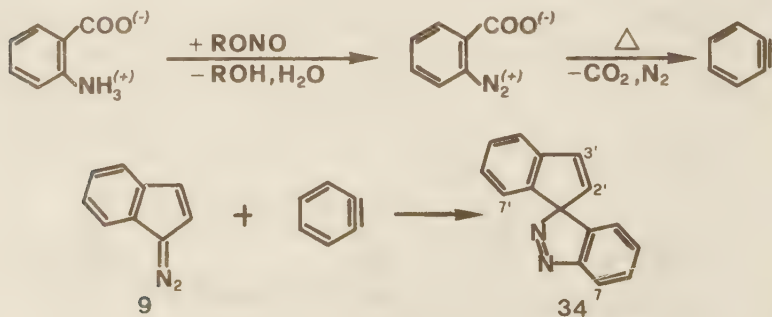


Abbildung 26. 100MHz-NMR-Spektrum von 1-p-Tosyl-1H-1,2,3-Triazol(33)(in CDCl_3)

3.2.2.3. Reaktion mit Dehydrobenzol

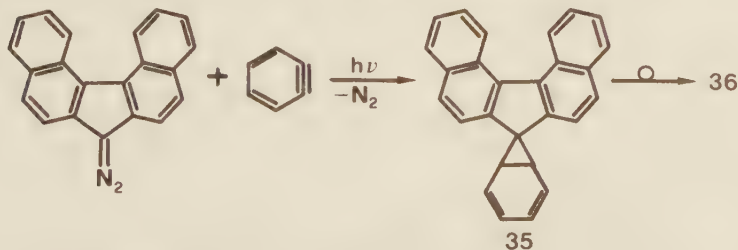
Den aus Dehydrobenzol und Diazoverbindungen gebildeten Spiroverbindungen kommt im Rahmen unserer Untersuchungen besondere Bedeutung zu, da sie durch Thermolyse bzw. Photolyse die gewünschten hochaciden Kohlenwasserstoffe liefern sollten. Zur Darstellung von Spiro[indazol-3.1'-inden]²⁶⁾ (34) wurde in einer Lösung von Diazoinden Dehydrobenzol aus Anthranilsäure und Isoamylnitrit erzeugt. Durch 1,3-dipolare Cycloaddition entstand das kristalline Produkt in guter Ausbeute.



Die Struktur ist eindeutig durch das NMR-Spektrum (Abb. 27) bewiesen. Das Dublett bei höchstem Feld ($\delta=5,73$, $J=5,4\text{Hz}$) ist nach Lage und Kopplungskonstante dem H-2' zuzuordnen; das zugehörige Signal des H-3' liegt im Aromatenbereich ($\delta=7,29$) und ist durch Kopplung mit H-7' ($J=0,75\text{Hz}$) zusätzlich aufgespalten. Infolge der Lage oberhalb der Indazolring-Ebene zeigt das Multipllett des H-7' eine Verschiebung nach höherem Feld ($\delta=6,44$), dasjenige des H-7 durch den Anisotropie- und Substituenteneffekt der Azogruppe hingegen eine Verschiebung nach tieferem Feld ($\delta=9,18$). Das Massenspektrum liefert $m/e=218$ als Molpeak sowie charakteristische Fragmentationen durch die Abspaltung von Stickstoff ($m/e=190$).

3.2.3. Umsetzungen anderer Diazoverbindungen

Wie Diazoinden wurden auch die anellierten Diazofluorene **11** und **13** der Photolyse in Benzol unterworfen, um zu den entsprechenden Norcaradienen zu kommen. Dabei waren auch die entsprechenden Stickstoffentwicklungen (ca. 65% d.Th.) zu beobachten. Bei der dünnschichtchromatographischen Untersuchung der Reaktionsgemische fanden sich jedoch mehrere Komponenten, die teilweise nicht voneinander getrennt werden konnten und sich außerdem bei Aufarbeitung und Aufbewahrung veränderten. Im Falle der Dibenzo-Verbindung wurde schließlich ein reines, hellgelbes Kristallpulver vom Schmp. 199°C isoliert. Während das Massenspektrum den erwarteten Molpeak $m/e=342$ liefert und die Analyse der Summenformel $\text{C}_{27}\text{H}_{18}$ entspricht, kann das NMR-Spektrum (Abb. 28) keinen Anhaltspunkt für die erwartete Struktur **35** liefern.



Ähnliches wird bei der Reaktion der Monobenzo-Verbindung beobachtet. Die hier isolierte, hellgelbe Substanz ist unrein und schmilzt bei 95°C . Das Massenspektrum liefert den erwarteten Mol-

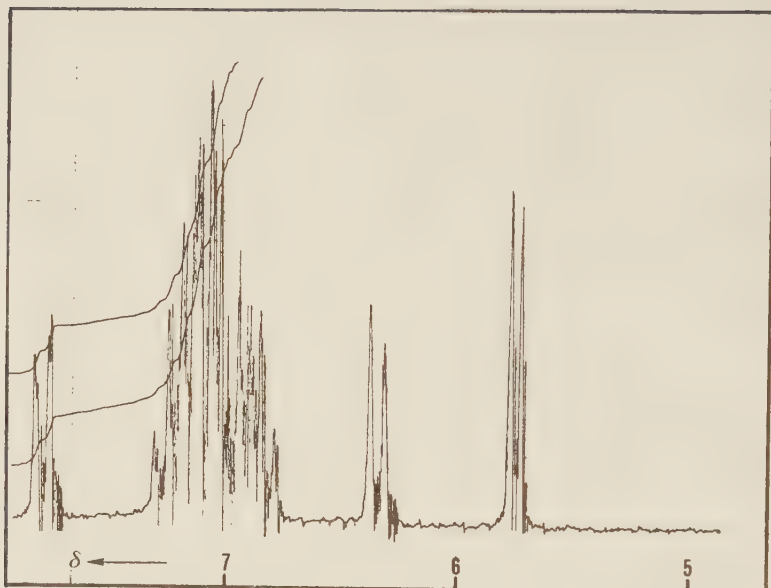


Abbildung 27. 100MHz-NMR-Spektrum von Spiro[indazol-3,1'-inden] (34) (in CDCl_3)

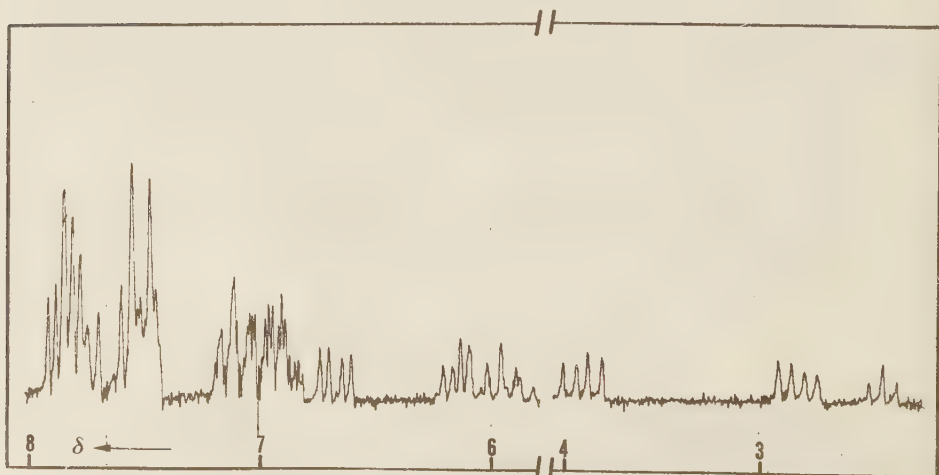
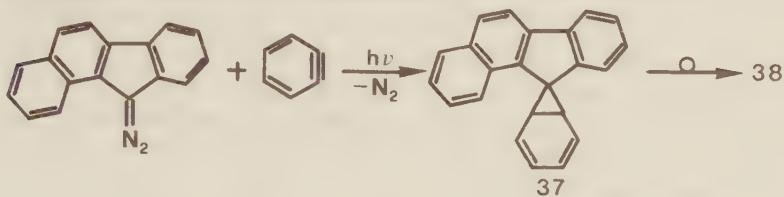
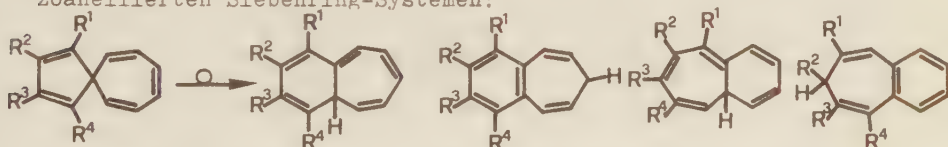


Abbildung 28. 100MHz-NMR-Spektrum des Photolyseproduktes 36 (in CCl_4)

peak($m/e=292$), aber das NMR-Spektrum läßt sich nicht mit der angenommenen Struktur **37** vereinbaren.

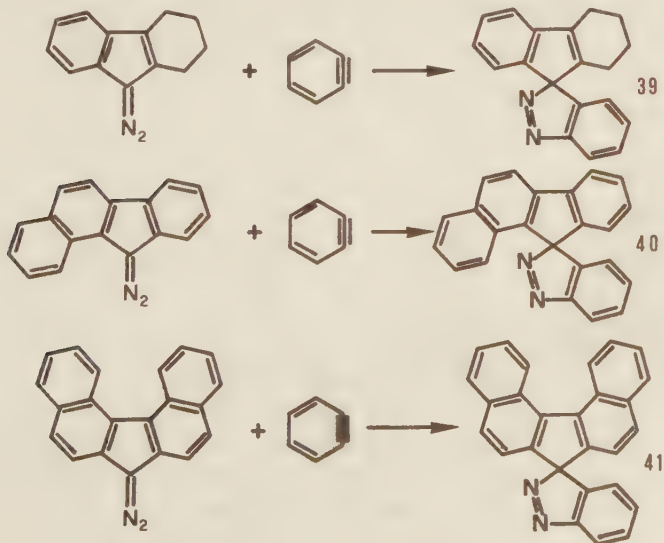


Wir vermuten daher, daß, wie auch in ähnlichen Untersuchungen bereits gefunden wurde, Umlagerungen der primär gebildeten Spiro-norcaradiene bzw. -cycloheptatriene eintreten. H.Dürr u.a.⁶³⁾ beobachteten bei der Photolyse verschiedener substituierter Diazocyclopentadiene in Benzol unter anderem die Bildung von benzoanellierten Siebenring-Systemen:



Mindeutige Hinweise für das Entstehen entsprechender Verbindungen bei uns liegen nicht vor.

Die Reaktionen von **10**, **11** und **13** mit Dehydrobenzol verliefen glatt und analog zur Umsetzung des Diazoidinds.



Alle Strukturen sind durch Spektren und andere analytische Daten bewiesen. Charakteristisch sind im NMR-Spektrum von **39** (Abb.29) die Signale für die aliphatischen Protonen. Dabei erscheint die Resonanz der beiden Protonen in 1-Stellung durch den Einfluß der Azogruppe bei tieferem Feld. Das Massenspektrum liefert den Molpeak bei $m/e=272$ und durch Stickstoffabspaltung den Fragmentpeak $m/e=244$.

Das NMR-Spektrum von **40** (Abb.30) zeigt erwartungsgemäß nur Aromatensignale. Die Molmasse ist 318, für die Abspaltung von Stickstoff findet sich im Massenspektrum wieder der typische Fragmentpeak ($m/e=190$).

Im Massenspektrum von **41** erkennt man den Molpeak ($m/e=360$) und den charakteristischen Fragmentpeak ($m/e=340$), während das NMR-Spektrum (Abb.31) dem von **40** sehr ähnelt. Die IR-Spektren aller drei Verbindungen liefern kaum Informationen.

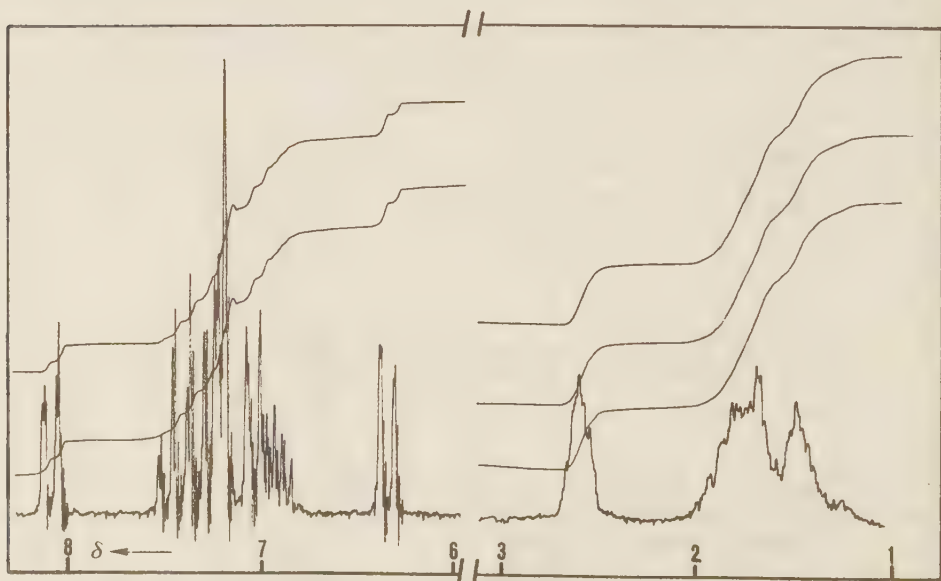


Abbildung 29. 100MHz-NMR-Spektrum von Spiro[1,2,3,4-tetrahydrofluoren-9,3'-indazol] (**39**) (in CCl_4)

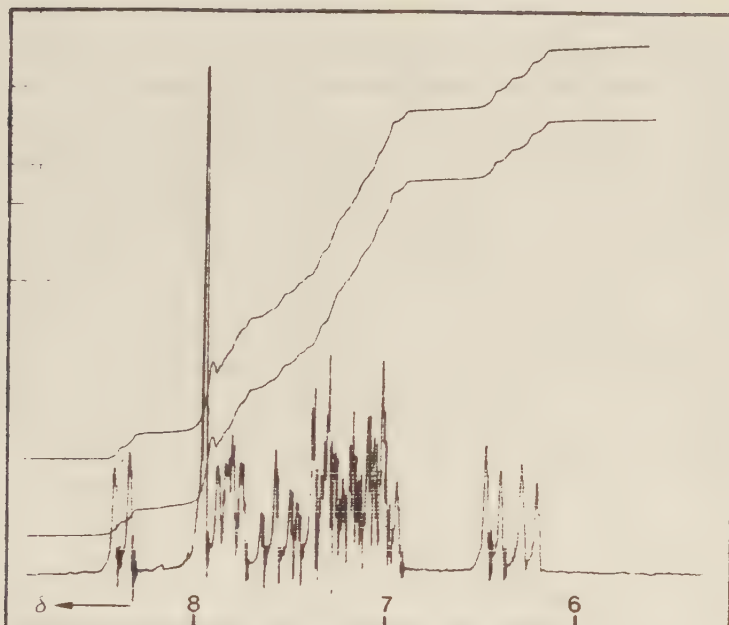


Abbildung 30. 100MHz-NMR-Spektrum von Spiro[benzo(a)fluoren-11,3'-indazol](40)(in CDCl_3)

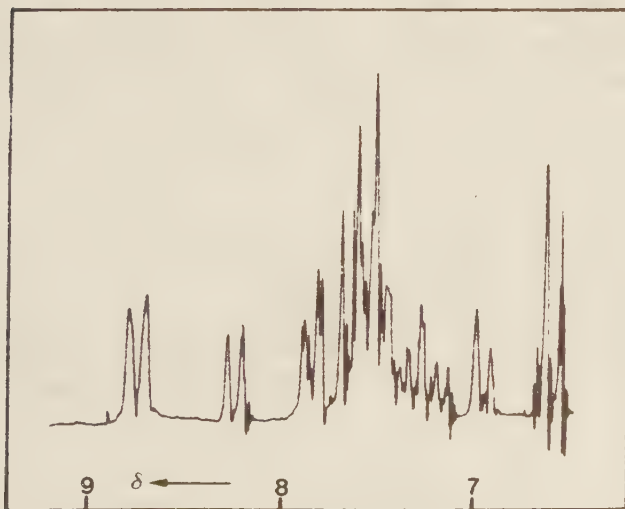


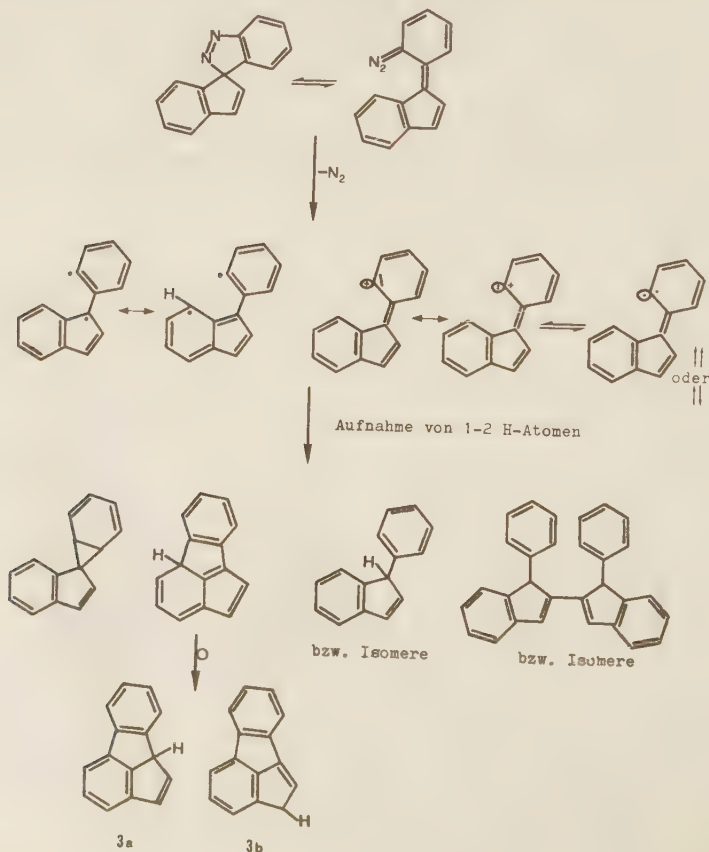
Abbildung 31. 100MHz-NMR-Spektrum von Spiro[dibenzo(cg)fluoren-7,3'-indazol](41)(in CDCl_3)

3.3. Cyclopent[cd]inden-Systeme⁶⁴⁾

3.3.1. Thermolyse von Spiro[indazol-3,1'-inden]

Die thermische Zersetzung dieses Spiroindazols sollte einen bequemen Zugang zum Cyclopenta[jk]fluoren, der zentralen Verbindung in dieser Arbeit, ermöglichen. Fluoraden¹³⁾ konnte nach diesem Syntheseprinzip in guter Ausbeute dargestellt werden.

Die Fragmentierung kann dabei zu zwei Doppelbindungsisomeren mit dem Cyclopent[cd]inden-Grundgerüst führen: 2H-Cyclopenta[jk]fluoren(3b) und 9bH-Cyclopenta[jk]fluoren(3a). Wir konnten stets nur das erste Isomere isolieren. In Anbetracht der sehr hohen Differenz der Gesamt- π -Elektronenenergien ist dieser Befund ohne weiteres verständlich. Das folgende Schema gibt einen Überblick über die möglichen Zwischenstufen und Produkte.



Zunächst wurde die Thermolyse, entsprechend der Fluoraden-Synthese, in einem aprotischen Lösungsmittel durchgeführt. Eine verdünnte Lösung in 1,2-Dichlorbenzol lieferte beim Erhitzen zum Sieden unter Schutzgas die gewünschte Verbindung **36** nur in untergeordnetem Maße; hauptsächlich bildete sich ein noch unbekanntes Umlagerungsprodukt (**42**), das die Zusammensetzung ($C_{15}H_{10}N_2$) und die Molmasse der eingesetzten Spiroverbindung aufweist, mit dieser aber nicht identisch ist.

Da die Thermolyse in Lösung entgegen den Erwartungen sehr unbefriedigend verlief, bemühten wir uns, durch Variation der Reaktionsbedingungen die Ausbeute zu erhöhen. Als optimales Verfahren erwies sich die Thermolyse in der Schmelze. Durch Erhitzen jeweils kleiner Mengen im evakuierten Kugelrohr konnte ein Destillat erhalten werden, das nach Reinigung durch Säulenchromatographie in mäßiger bis guter Ausbeute 2H-Cyclopenta[jk]fluoren lieferte. Die Substanz bildet große, farblose Kristalle, die bei kühler Lagerung sehr gut haltbar sind. In alkalischem Dimethylsulfoxid entsteht ein rotes Carbanion.

3.3.2. Struktur und Eigenschaften von 2H-Cyclopenta[jk]fluoren

3.3.2.1. Röntgenstrukturanalyse

Um genaue Informationen über den Aufbau des gespannten aromatischen Systems zu erhalten, haben wir eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt ^{*)} (Einzelheiten im experimentellen Teil). Das 2H-Cyclopenta[jk]fluoren kristallisiert in der rhombischen Raumgruppe Pbcn ($Z=8$). Die ermittelten Kristalldaten lauten: $a = 20,422(7)$, $b = 5,322(4)$ und $c = 18,235(7)$ Å; $V=1982$ Å³, $d_{\text{ber.}} = 1,27 \text{ g cm}^{-3}$. Das Phasenproblem wurde mit direkten Methoden gelöst. Nach Abschluß der Verfeinerungen betrug der Zuverlässigkeitsindex $R=0,07$. Die Atomparameter sind in Tab.4 zusammengefaßt. Abb.32 zeigt die aus den Atomparametern berechneten Bindungslängen und -winkel. Tab.5 gibt eine Übersicht über verschiedene Ausgleichsebenen und deren relative Orientierung zueinander.

^{*)} gemeinsam mit Assistenzprof. Dr.P.Luger

Tabelle 5. Ausgleichsebenen, Winkel zwischen den Ebenen von **3b**

Ebene Nr.	Ausgleichsebene durch	Mittlere Ab- weichung ($\text{\AA}$)	Winkel α mit Ebene Nr.	$\alpha(\text{Grad})$
1	Ringe A-D	0,026	-	-
2	Ringe A-C	0,013	10	2,3
3	Ringe B-D	0,026	7	0,8
4	Ringe A,B	0,008	9	1,3
			10	2,6
5	Ringe A,C	0,012	8	1,1
			10	1,8
6	Ringe B,C	0,013	7	0,2
			10	2,2
7	Ring A	0,008	8	0,6
			9	1,0
8	Ring B	0,005	9	1,6
9	Ring C	0,006	10	1,3
10	Ring D	0,006	-	-

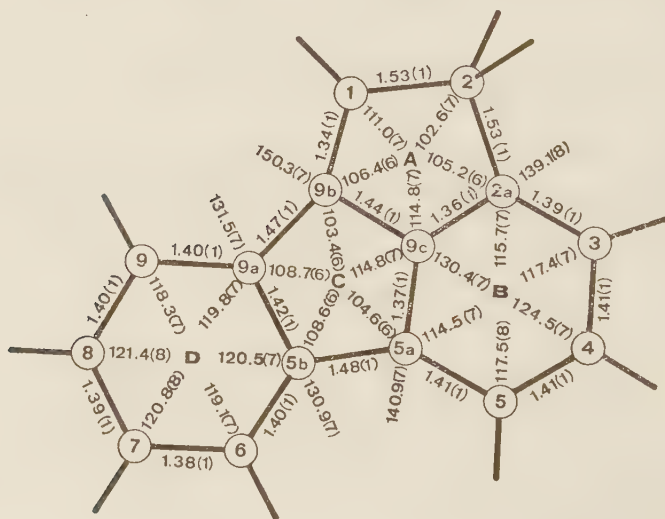


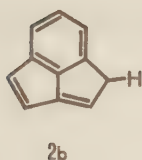
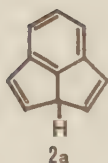
Tabelle 5. Atomparameter für 2H-Cyclopenta[jk]fluoren(3b). Standardabweichungen in Klammern. Der anisotrope Temperaturfaktor ist gegeben durch:
 $f_t = \exp[-(h^2 \beta_{11} + k^2 \beta_{22} + l^2 \beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$

Atom	Ortskoordinaten			Temperaturfaktoren						
	X	Y	Z	β_{11}/B	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	
C(1)	0.0200(4)	-0.156(2)	0.3534(4)	0.0025(2)	0.025(4)	0.0023(3)	0.0002(8)	0.0000(2)	-0.0001(8)	
C(2)	0.0203(4)	-0.229(2)	0.4264(4)	0.0020(2)	0.032(4)	0.0028(3)	0.0021(9)	0.0007(2)	0.0009(9)	
C(2a)	0.0739(4)	-0.163(1)	0.4695(4)	0.0024(2)	0.023(4)	0.0027(3)	0.0017(8)	0.0005(2)	-0.0007(8)	
C(3)	0.1042(4)	-0.176(2)	0.5376(4)	0.0030(3)	0.039(4)	0.0022(3)	0.003(1)	-0.0000(2)	0.001(1)	
C(4)	0.1544(4)	-0.001(2)	0.5522(4)	0.0028(2)	0.040(5)	0.0024(3)	0.003(1)	-0.0003(2)	0.000(1)	
C(5)	0.1760(4)	0.183(2)	0.5024(5)	0.0025(2)	0.039(5)	0.0033(3)	0.002(1)	-0.0005(2)	-0.000(1)	
C(5a)	0.1449(3)	0.193(1)	0.4333(4)	0.0019(2)	0.028(4)	0.0024(3)	0.0009(8)	0.0000(2)	-0.0003(8)	
C(5b)	0.1479(4)	0.331(1)	0.3628(4)	0.0019(2)	0.029(4)	0.0026(3)	-0.000(1)	0.0004(2)	0.0006(9)	
C(6)	0.1874(4)	0.530(2)	0.3404(4)	0.0018(2)	0.030(4)	0.0033(3)	-0.0014(8)	-0.0000(2)	0.0009(9)	
C(7)	0.1812(4)	0.620(2)	0.2697(5)	0.0025(2)	0.033(4)	0.0036(3)	-0.0004(9)	0.0005(3)	0.001(1)	
C(8)	0.1355(4)	0.518(2)	0.2216(4)	0.0032(3)	0.038(4)	0.0025(3)	-0.001(1)	0.0001(2)	0.000(1)	
C(9)	0.0945(4)	0.320(2)	0.2429(4)	0.0023(2)	0.033(4)	0.0024(3)	0.0004(8)	0.0000(2)	-0.0009(9)	
C(9a)	0.1005(4)	0.227(1)	0.3144(4)	0.0018(2)	0.024(4)	0.0022(2)	0.0011(7)	-0.0001(2)	0.0000(7)	
C(9b)	0.0660(3)	0.024(1)	0.3526(4)	0.0018(2)	0.024(4)	0.0019(2)	0.0000(8)	0.0002(2)	-0.0014(8)	
C(9c)	0.0970(4)	0.017(2)	0.4233(4)	0.0021(2)	0.027(4)	0.0024(3)	0.0007(9)	0.0000(2)	-0.0009(9)	
H(1)	-0.010(3)	-0.18(1)	0.314(4)	3.	(2)					
H(2 ₁)	0.031(3)	-0.50(1)	0.419(3)	3.	(2)					
H(2 ₂)	-0.014(3)	-0.27(1)	0.444(3)	0.8	(-)					
H(3)	0.097(4)	-0.29(1)	0.578(4)	5.	(2)					
H(4)	0.180(4)	-0.02(2)	0.607(5)	7.	(2)					
H(5)	0.217(4)	0.31(2)	0.514(4)	7.	(2)					
H(6)	0.224(3)	0.59(1)	0.379(4)	4.	(2)					
H(7)	0.207(5)	0.78(2)	0.252(5)	9.	(3)					
H(8)	0.130(3)	0.60(1)	0.169(4)	5.	(2)					
H(9)	0.064(4)	0.24(1)	0.200(4)	5.	(2)					

Es erweist sich, daß das 2H-Cyclopenta[jk]fluoren - im Gegensatz zum Fluoraden - ein praktisch ebenes Molekülgerüst besitzt. Alle Ringe sind planar, nur durch ein leichtes Abknicken des Ringes D aus der durch die Ringe A-C festgelegten Ebene ergibt sich die relativ hohe mittlere Abweichung der durch das gesamte Molekül gelegten Ausgleichsebene (vgl. Tab.5). Die von dem zentralen C(9c) ausgehenden C-C-Bindungen sind stark verkürzt: Entsprechende Bindungslängen ungespannter Systeme liegen um 0,02-0,03 Å darüber. So ist z.B. die Bindung C(2a) - C(9c) nur um 0,02 Å länger als die von C(9b) ausgehende Doppelbindung. Im Gegensatz dazu sind die Bindungen zwischen C(3) und C(9a) an der Peripherie des in **3b** enthaltenen 1H-Cyclopent[cd]inden-Systems durchweg gestreckt (um 0,01-0,02 Å). Die Bindungswinkel innerhalb des zentralen Fünfrings C zeigen, insbesondere in der Umgebung von C(9c) und C(9b), starke Abweichungen von den normalen Werten: Bei C(4) und C(9c) sind sie erheblich größer, bei den restlichen vier Atomen des Ringes C deutlich kleiner als 120° (vgl. Abb.32). Einer der Bindungswinkel an C(9b) weicht sogar um ca. 30° von dem theoretischen Wert für ein sp^2 -hybridisiertes C-Atom ab.

Ebenso wie im Fluoraden gibt es im 2H-Cyclopenta[jk]fluoren eine fünfgliedrige Brücke, die zwei metaständige C-Atome eines Benzolrings verknüpft. Bei unserem Kohlenwasserstoff ist diese Brücke jedoch kürzer, da eine Benzolbindung durch eine um 0,06 Å kürzere Doppelbindung ersetzt worden ist. Die Ringspannung im Fluoraden zeigt sich a) in einer starken Deformation des mittelständigen, mit beiden Fünfringen verbundenen Sechsrings, b) in Winkeldeformationen im Bereich der beiden Fünfringen angehörenden Bindungen und c) in einer Streckung der peripheren Bindungen bzw. einer Verkürzung der auf das Zentrum gerichteten Bindungen. Im Prinzip gelten die Einflüsse b) und c) auch für das um einen Benzolring kleinere 2H-Cyclopenta[jk]fluoren, als hervorstechendes Merkmal besitzt dieser Kohlenwasserstoff jedoch trotz erhöhter Ringspannung ein ebenes Molekülgerüst.

Maßgebend für diesen auffallenden Unterschied ist vermutlich die Tatsache, daß sich das Fluoraden vom 2aH-Cyclopent[cd]inden (**2a**) ableitet, unser System dagegen vom 1H-Isomeren (**2b**).



Die Ebenebung bei **2b** bzw. **3b** wird dadurch gefordert; daß die den beiden Fünftringen gemeinsame Bindung infolge der konjugativen Wechselwirkung zwischen der Δ^2 -Doppelbindung und dem aromatischen Sechsring um ca. 0,05 Å verkürzt wird. Im Fluoraden hindert die entsprechende Bindung zwischen Brücke und Benzolring eine planare Anordnung.

Wenn diese Erklärung für das ebene Molekülgerüst von **3b** zutrifft, dann muß sich die erhöhte Ringspannung zwangsläufig in - verglichen mit Fluoraden - stärkeren Abweichungen der Bindungslängen und Valenzwinkel von den Normalwerten äußern. Genau das findet sich bestätigt. Innerhalb des zentralen Sechsrings finden sich beim Fluoraden Bindungslängen von 1,36-1,41 Å und Winkel von 117-125°; im 2H-Cyclopenta[jk]fluoren schwanken jedoch die entsprechenden Werte zwischen 1,36 und 1,41 Å bzw. 114-130°. Die starke Verzerrung dieses Benzolrings in der Ebene zeigt sich auch deutlich beim Vergleich der Abstände zueinander β -ständiger C-Atome: mit 2,47 [C(2a)-C(5a)] bzw. 2,49 Å [C(3)-C(5)] sind sie größer als im Fluoraden (2,45 bzw. 2,47 Å) und deutlich entfernt vom "Idealabstand" im Benzol (2,41 Å). Die Stauchung der in **3b** auf das Zentrum des Cyclopent[cd]inden-Systems gerichteten Bindungen übertrifft diejenige im Fluoraden um 0,06 Å.

Insgesamt findet man als Folge der Ringspannung in **3b** ganz überwiegend ungewöhnliche Bindungslängen und -winkel, aber keine nennenswerte Abweichung von der ebenen Geometrie. Dieses Ergebnis wird verständlich, wenn man bedenkt, daß für diese Abweichungen ein größerer Energiebetrag erforderlich ist als für die beim Fluoraden gefundene Faltung des Sechsrings.

3.3.2.2. Spektroskopische Eigenschaften

Auch durch die spektralen Daten konnte die Struktur eindeutig bewiesen werden. Im Elektronenspektrum des Kohlenwasserstoffs (Abb.33) erkennt man das für den Fluorenyliden-Chromophor typische längstwellige Absorptionsmaximum bei 321nm, wie es nur bei dem 2H-Isomeren auftreten kann. Die Maxima und Intensitäten sind in Tab.6 denen zweier vergleichbarer, ungespannter Systeme gegenübergestellt.

Tabelle 6. UV-Daten von 9-Äthylidenfluoren⁶⁵⁾ (A, in Isooctan), 2,3-Dihydrofluoranthren⁶⁶⁾ (B, in Chloroform) und 2H-Cyclopenta [jk]fluoren (**3b**, in n-Hexan)

$\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$		
A	B	3b
340(2,60)	340(3,00)	340(2,86)
	326(3,87)	321(3,86)
311(4,11)	313(3,86)	306(3,87)
296(4,14)		296(3,80)
		292(3,80)
280(4,26)	283(3,96)	278(3,90)
270(4,24)	261(4,53)	272(3,90)
256(4,77)	251(4,40)	255(4,80)
247(4,53)		247(4,62)
229(4,73)		230(4,49)

Nach bisherigen Erkenntnissen⁶⁷⁾ zeigen die UV-Spektren gespannter aromatischer Systeme - verglichen mit denen entsprechender ungespannter Systeme - eine schwache bathochrome Verschiebung und deutlich erniedrigte Intensitäten. Beim Vergleich der Daten in Tab.6 findet sich das nicht bestätigt, sie stimmen weitgehend überein. Die bei **3b** festgestellten starken Abweichungen von der Idealgeometrie wirken sich offenbar nicht nachhaltig auf das Elektronenspektrum aus. Das Massenspektrum zeigt den erwarteten Molpeak bei $m/e=190$ und das für Aromaten typische Aufspaltungsmuster (C_2H_2 -Einheiten).

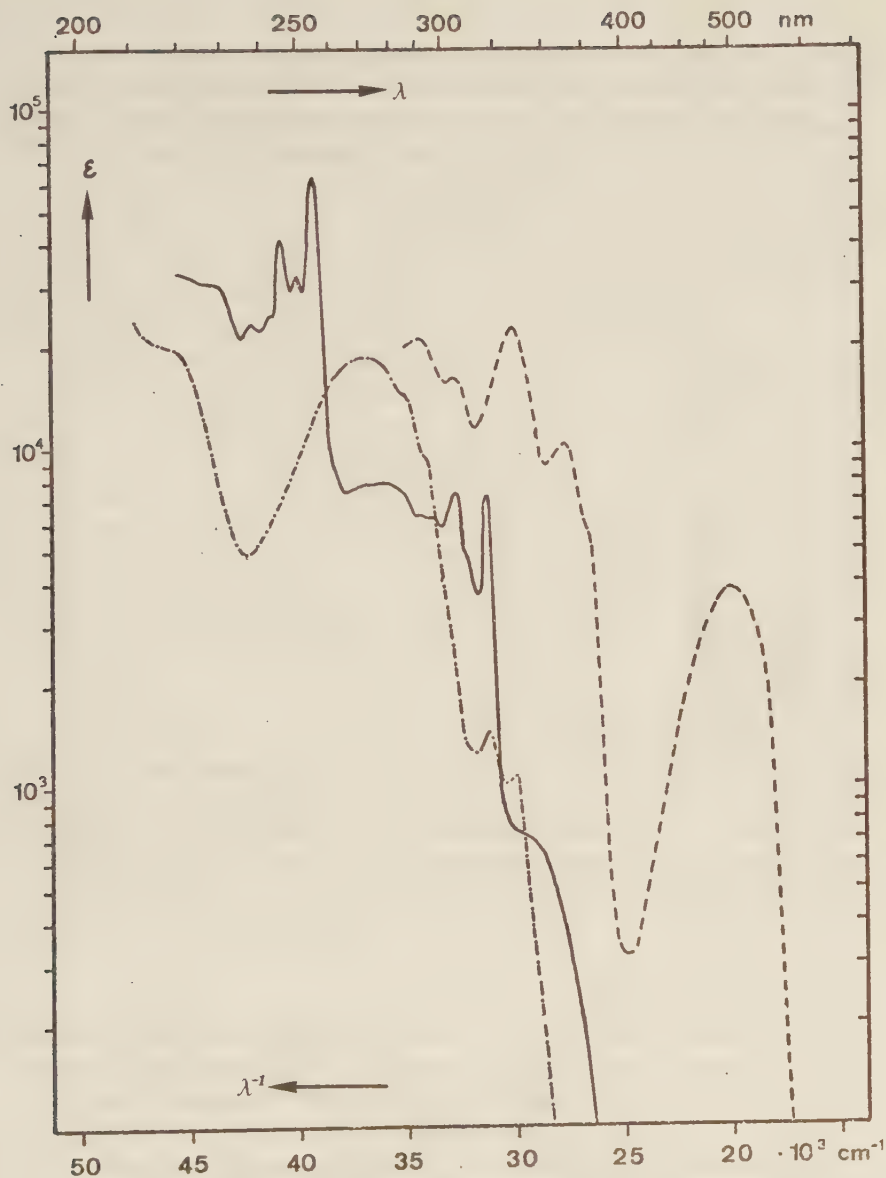


Abbildung 33. Elektronenspektren von 2H-Cyclopenta[jk]fluoren (3b, —) (in n-Hexan), 9b-Methyl-9bH-cyclopenta[jk]fluoren (53, -·-·-) (in n-Hexan) und dem Carbanion von 3b (----) (in Dimehtylsulfoxid/Äthanol = 50:1, 10^{-2} m Natriumäthylat)

Im NMR-Spektrum (Abb. 34) erkennt man außerhalb des Aromatenbereichs ein A_2X -Spektrum. Bei $\delta = 3,80$ erscheint das Signal der Methylenprotonen als Dublett ($J = 1,9 \text{ Hz}$) und bei $\delta = 6,45$ das Triplet des H-1.

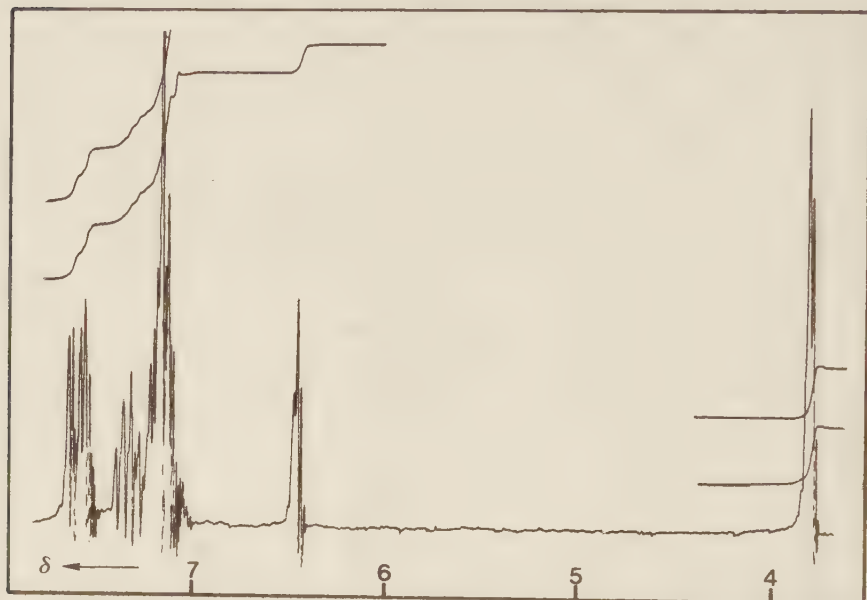


Abbildung 34. 100MHz-NMR-Spektrum von 2H-Cyclopenta [jk] fluoren (3b) (in CCl_4)

3.3.2.3. Acidität

Der pK-Wert von 2H-Cyclopenta [jk] fluoren wurde auf spektral-photometrischem Wege unter Anwendung der H- -Technik im System Dimethylsulfoxid/Athanol/Natriumäthylat⁶⁸⁾ bestimmt. Das Prinzip der pK-Messung in nichtwässrigen Systemen ist folgendes:

Man wählt eine Säure aus, deren in Wasser gemessener pK-Wert bekannt ist. Eine genau eingewogene Menge davon wird nun in einem geeigneten, nichtwässrigen Lösungsmittelsystem gelöst, welches so basisch ist, daß teilweise Dissoziation erfolgt. Aus der gemessenen Extinktion des partiell gebildeten Carbanions, dem

molaren Extinktionskoeffizienten des Carbanions und der Einwaage läßt sich leicht der Dissoziationsgrad und damit die Säurefunktion H_- (eine pH-analoge Größe) für die gewählte Lösungsmittel-Zusammensetzung errechnen.

$$H_- = pK_a - \lg \frac{[HA]}{[A^-]}$$

Nun löst man eine eingewogene Probe der Säure, deren pK -Wert bestimmt werden soll, in dem gleichen Lösungsmittelsystem, ermittelt den Dissoziationsgrad und erhält so mit dem bekannten H_- -Wert des Lösungsmittelsystems den pK_a -Wert.

Für unseren Kohlenwasserstoff erwies sich das System Dimethylsulfoxid/Ethanol/Natriumäthylat als geeignet. Unter Verwendung von Malodinitril als "Hilfssäure" zur Bestimmung des H_- -Wertes ergab sich $pK_a = 16,85$ (Einzelheiten im exp. Teil).

Damit ist 2H-Cyclopenta[jk]fluoren acidier als Inden, jedoch weniger acid als Cyclopentadien. In quantitativer Hinsicht fügt sich der Wert nahtlos in die lineare Korrelation ein, die bei ähnlichen Kohlenwasserstoffen zwischen den pK_a -Werten und dem nach Hückel berechneten ΔE_π -Werten besteht (vgl. Tab.1, S.4).

Für das viel acidere 9bH-Isomere **3a** läßt sich nach der Korrelation in Abb.1, S.3 ein pK -Wert von 12 extrapolieren, also eine um fünf Zehnerpotenzen höhere Acidität. Bei thermodynamischer Kontrolle der Reaktion wird daher stets **3b** anfallen. Eine Chance zur Darstellung des 9bH-Isomeren könnte - wie in ähnlichen Fällen⁶⁹⁾ erprobt - die kinetisch kontrollierte Protonierung des Anions bieten; aufgrund der höheren Ladungsdichte an C(9b) gegenüber der an C(2) (vgl. Abb.35) sollte die Protonierung an C(9b) schneller erfolgen.

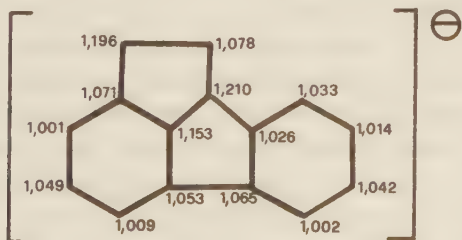
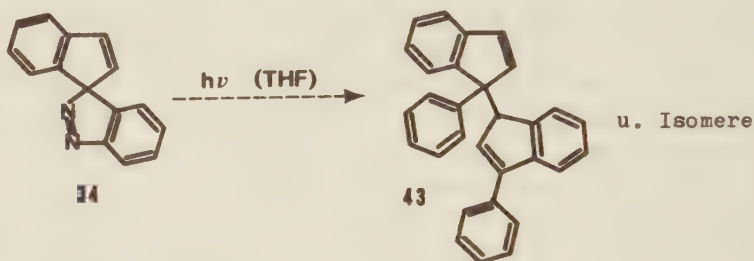


Abbildung 35. Ladungsdichten⁷⁰⁾ im Carbanion von Cyclopenta[jk]fluoren (**3b**)

3.3.3. Photolyse von Spiro[indazol-3,1'-inden]

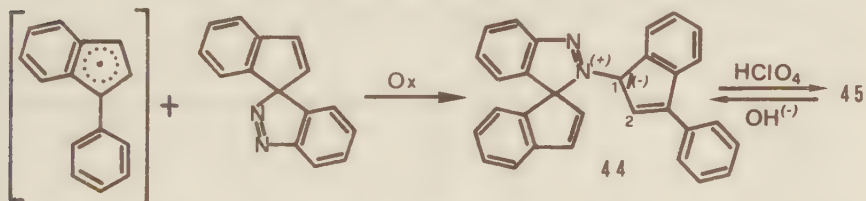
Nach der erfolgreichen Thermolyse wurde auch die photolytische Stickstoffabspaltung aus der Spiroverbindung untersucht. Dazu bestrahlten wir die in Tetrahydrofuran gelöste Substanz mit einem Hg-Hochdruckbrenner. Als Hauptprodukt wurde nach der Aufarbeitung ein Gemisch dimerer 3-Phenyl-indenyle isoliert, das aus dem durch Fragmentierung gebildeten 1,3-Diradikal durch H-Abstraktion vom Lösungsmittel und anschließende Dimerisierung entstanden sein kann(vgl. auch Reaktionsschema bei der Thermolyse):



Hauptkomponente im Gemisch der Dimeren ist das 1-Phenyl-1-[3-phenyl-indenyl-(1)]-inden(43), das mit verschiedenen in der Literatur⁷¹⁾ beschriebenen, strukturell aber nicht gesicherten Dimeren des Phenylindenyls nicht identisch ist.

Die Struktur von 43 ist durch Spektren gesichert. Im Massenspektrum tritt der Basispeak bei der halben Molmasse auf, was auf zwei Phenylinden-Bausteine hinweist. Zwei AB-Systeme($J=1,9$ bzw. $5,5\text{Hz}$) außerhalb des Aromatenbereichs beweisen im NMR-Spektrum (Abb.36) den unsymmetrischen Aufbau des Dimeren. Das UV-Spektrum ($\lambda_{\text{max}}=298\text{nm}$, $\lg\epsilon=3,26$) zeigt große Ähnlichkeit mit dem des 1-Methyl-3-phenyl-indens($\lambda_{\text{max}}=295\text{nm}$, $\lg\epsilon=3,13$). Schließlich liefert der Kohlenwasserstoff in Dimethylsulfoxid/Natriummethylat ein gelbes Anion($\lambda_{\text{max}}=420\text{nm}$, $\lg\epsilon=4,24$), das dem des 3-Phenyl-indens($\lambda_{\text{max}}=407\text{nm}$, $\lg\epsilon=4,20$) sehr ähnelt. Die Elektronenspektren von Kohlenwasserstoff und Carbanion gibt Abb.37 wieder.

Bei der Photolyse wurde aber noch ein weiteres Produkt isoliert. Im Verlauf der Chromatographie des gelben Reaktionsgemischs an Kieselgel bildete sich in geringer Ausbeute eine permanganatfarbene Substanz. Die Umwandlung der gelben, nicht identifizierten Vorstufe in den intensiv farbigen Stoff war eindeutig durch den Kontakt mit Kieselgel bedingt. Die Struktur, die zunächst nicht sicher zu ermitteln war, wurde durch Röntgenstrukturanalyse⁷²⁾ bestimmt. Es handelt sich um 3-Phenyl-1-(spiro[indazolium-3,1'-inden]-2-yl)-indenid(44). Das N-Ylid entsteht möglicherweise durch den Angriff eines 3-Phenyl-indenyl-Radikals auf ein intaktes Spiroindazol-Molekül und nachfolgende Oxidation. Mit Perchlorsäure entsteht ein Indazoliumperchlorat(45), aus dem das Ylid mit Basen regeneriert werden kann.



Das UV-VIS-Spektrum (Abb. 38) des N-Ylids zeigt eine breite längstwellige Absorption bei 542nm (lgε=4,52). Im NMR-Spektrum (Abb. 39) erkennt man neben den beiden Dubletts der Inden-Rüfiringprotonen bei δ=5,71 ein Singulett, das dem H-2 entspricht. Durch die hochauflösende Massenspektrometrie wie auch durch die Elementaranalyse wurde die Summenformel C₃₀H₂₀N₂ bestätigt. Das IR-Spektrum gibt Abb. 40 wieder. Als langstwelliges Absorptionsmaximum des Perchlorats wurde λ_{max}=475nm (lgε=4,03) gefunden.

Beim Versuch der Reduktion des Ylids mit Dithionit konnten einige mg einer orangefarbenen Verbindung (46) mit der massenspektrometrisch ermittelten Summenformel C₃₀H₂₂N₂ erhalten werden. Die Identifizierung dieser Dihydroverbindung ist noch nicht gelungen.

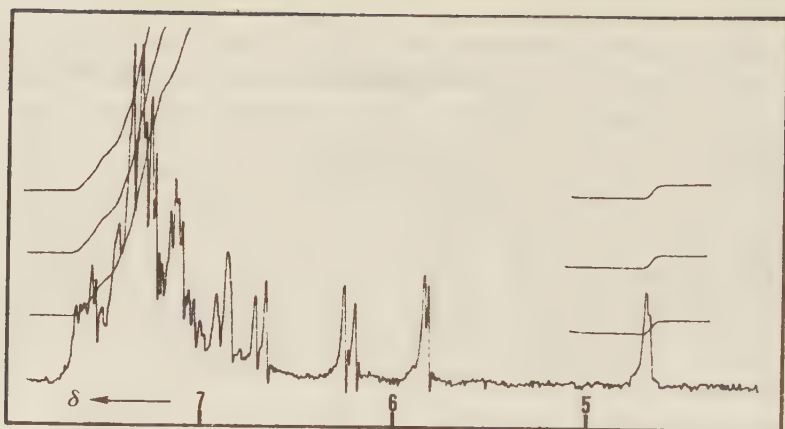


Abbildung 36. 100MHz-NMR-Spektrum von 1-Phenyl-1-[3-phenyl-indenyl-(1)]-inden(43) (in CDCl_3)

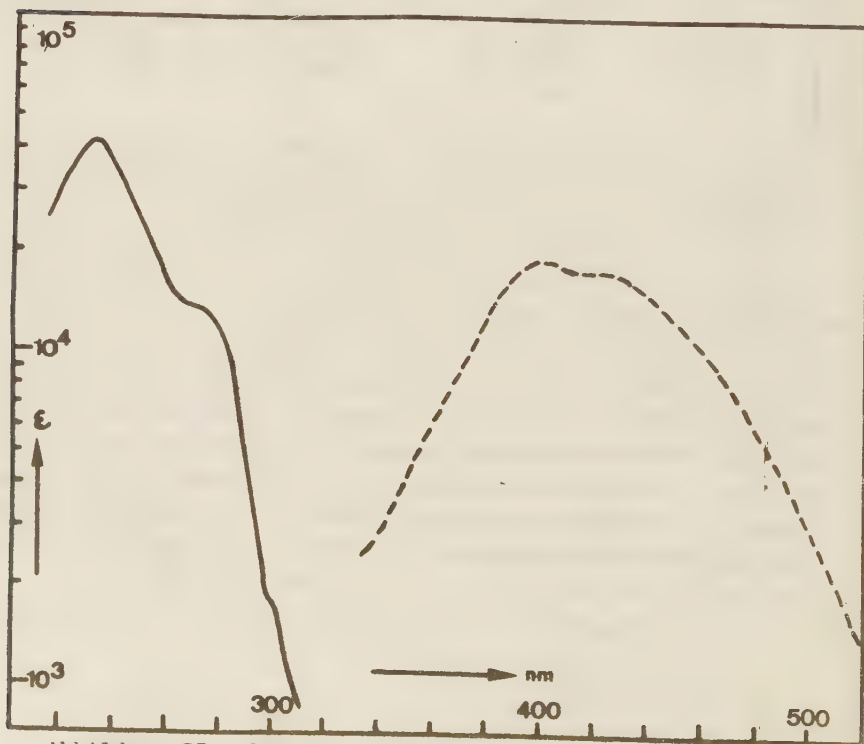


Abbildung 37. Elektronenspektren von 43 (—) (in Dioxan) und dem Carbanion (----) (in $\text{DMSO}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$)

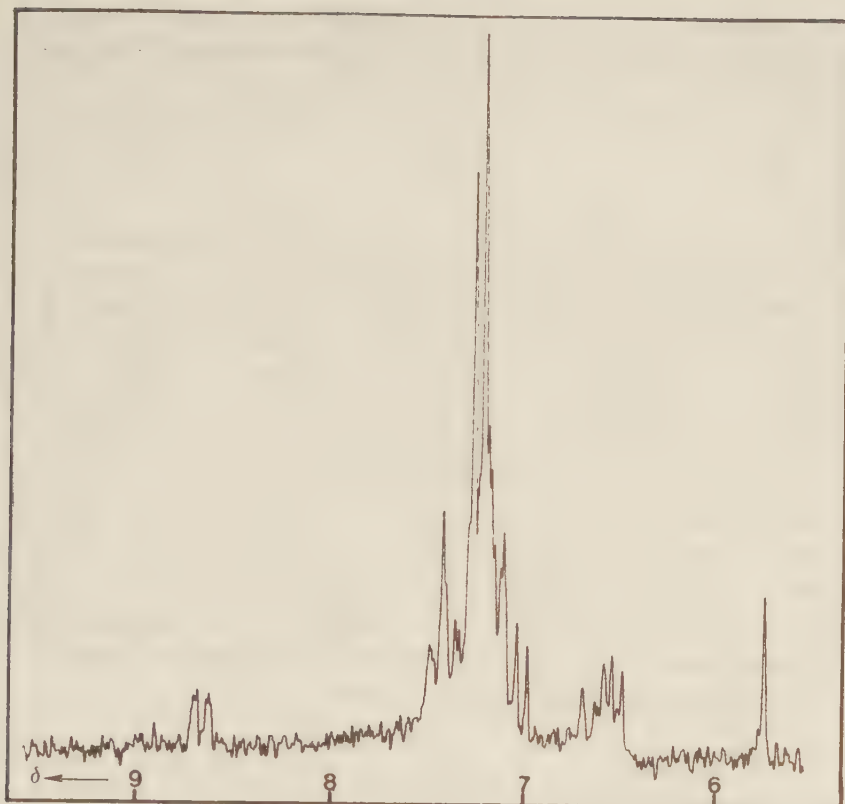


Abbildung 39. 100MHz-NMR-Spektrum von 3-Phenyl-1-(spiro[indazolium-3,1'-inden]-2-yl)-indenid(44)(in CCl_4)

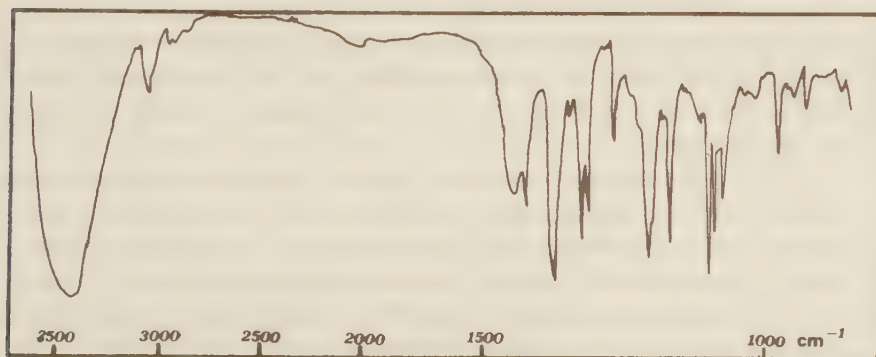


Abbildung 40. IR-Spektrum von 44 (in KBr)

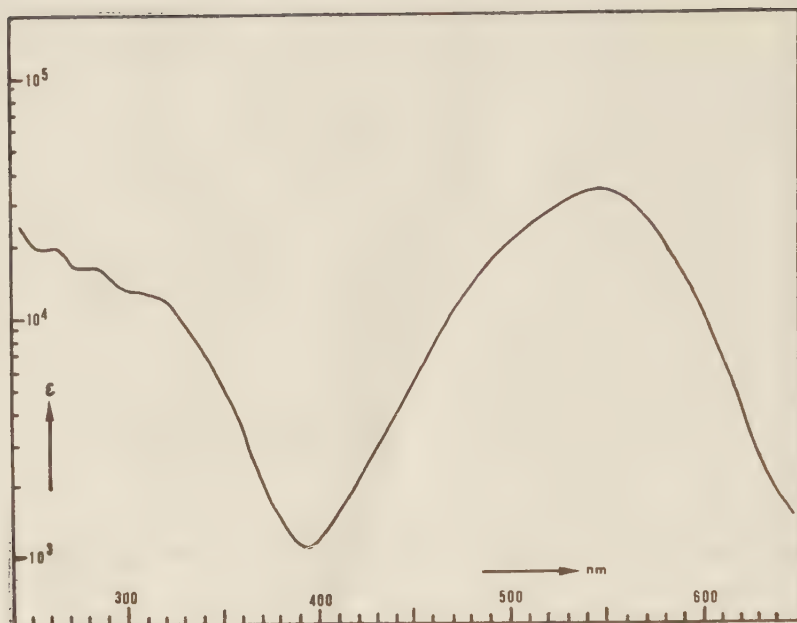
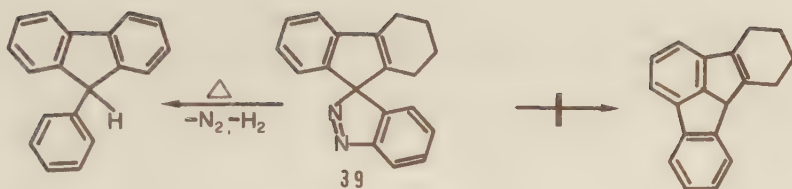


Abbildung 38. UV/VIS-Spektrum von 44 (in CCl_4)

3.3.4. Thermolyse anderer Spiroindazole

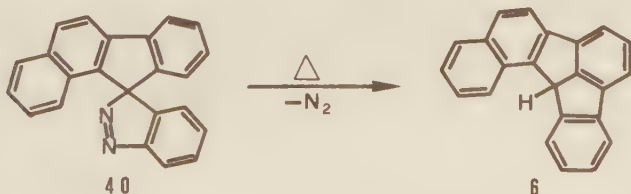
Entsprechend der Thermolyse des Spiro-indazol-indens wurde die Zersetzung der benzoanellierten, homologen Verbindungen untersucht. Diese Versuche waren jedoch nur teilweise erfolgreich. Wir wandten jeweils beide Methoden an: die Thermolyse in Lösung und im Kugelrohr.

Bei der Tetrahydroverbindung 39 wurde in Lösung keine Veränderung beobachtet. Im Kugelrohr bildete sich ein Destillat, das ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen darstellte. Die Hauptkomponente konnte identifiziert werden. Überraschenderweise handelte es sich um 9-Phenylfluoren, wie sich aus dem NMR-Spektrum (Fehlen der aliphatischen Protonen), Massenspektrum (Molmasse 242) sowie durch Vergleich mit einer authentischen Probe ergab.



Die Thermolyse der Dibenzo-Spiroverbindung **39** lieferte sowohl in Lösung als auch im Kugelrohr ein Produktgemisch; das erwartete Dibenzofluoraden war darin jedoch nicht enthalten. Stattdessen konnte beim Erhitzen in o-Dichlorbenzol die Bildung einer Verbindung beobachtet werden, deren Molpeak $m/e=284$ bzw. 288 ebenso wie Fragmentpeaks im Abstand von 35 bzw. 37 mu auf die Summenformel $C_{33}H_{18}Cl_2$ schließen lassen; nach der Abspaltung von Stickstoff ist also offenbar das Lösungsmittel addiert worden.

Bei der Thermolyse der Monobenzo-Spiroverbindung **40** wurde dagegen, sowohl im Kugelrohr als auch in Lösung, das Benzofluoraden **6** - wenn auch in sehr geringer Ausbeute - gebildet. Als Hauptprodukt fiel ein tiefgefärbter, schwerlöslicher Stoff an, der nicht näher untersucht wurde.



Nach chromatographischer Abtrennung von weiteren Komponenten mit fast gleichem R_f -Wert blieben farblose Kristalle zurück, die in Dimethylsulfoxid/Natronlauge ein orangerotes Anion bildeten.

Die Struktur wird durch die Spektren bewiesen. Im NMR-Spektrum (Abb. 41) erscheint neben dem Aromatenmultiplett ein Singulett bei $\delta=4,80$, das dem aliphatischen Proton entspricht. Das hochaufgelöste Massenspektrum bestätigt eindeutig die Summenformel $C_{23}H_{14}$, wohingegen das Ergebnis der Elementaranalyse infolge mangelhafter Reinheit der Substanz nicht befriedigen konnte. Die Elektronenspektren des Kohlenwasserstoffs und seines Carbanions sind aus Abb. 42 ersichtlich.



Abbildung 41. 80MHz-NMR-Spektrum von 13bH-Benzo[a]indeno[1.2.3-jk]fluoren (6) (in CDCl_3)

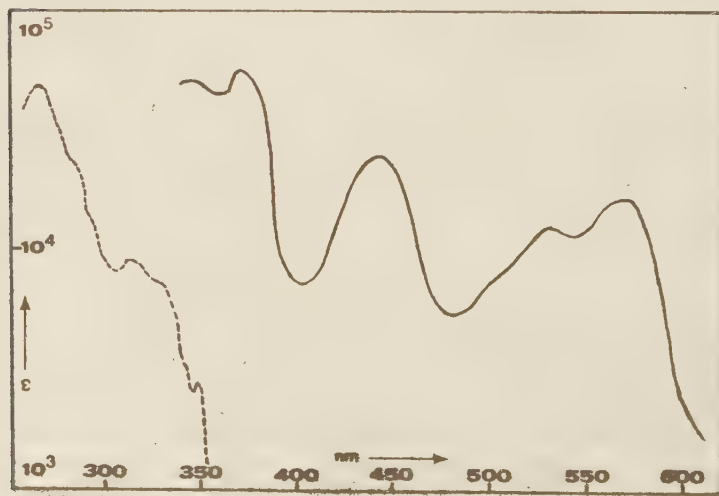
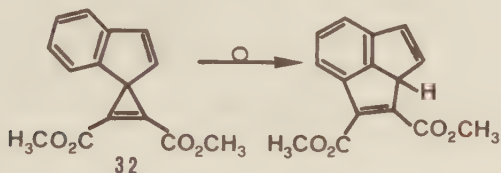


Abbildung 42. Elektronenspektren von 6 (----) (in n-Hexan) und des Carbanions (—) (in $\text{DMSO}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$)

3.3.5. Thermolyse eines Spirocyclopropenindens

Die thermische Umlagerung der Verbindung **32** könnte zur Bildung eines substituierten Cyclopent[cd]indens führen:

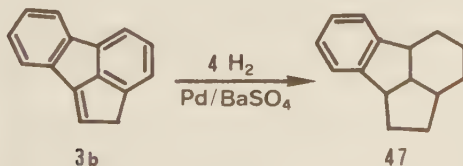


Wir haben die Thermolyse in 1,2-Dichlorbenzol als aprotischem Lösungsmittel und im Kugelrohr durchgeführt. In beiden Fällen entstanden in erster Linie gefärbte, höhermolekulare Produkte; eine definierte Verbindung konnte trotz mehrfacher Bemühungen nicht erhalten werden.

3.3.6. Reaktionen von 2H-Cyclopenta [jk] fluoren

3.3.6.1. Hydrierung

Die hohe, durch die Molekülspannung begründete Reaktivität des Kohlenwasserstoffs findet seinen Ausdruck in der leichten Hydrierbarkeit. Mit Pd/BaSO_4 als Katalysator werden in Dioxan vier Moläquivalente Wasserstoff in glatter Reaktion aufgenommen.



Die Struktur der Octahydroverbindung (**47**) wird durch die Spektren bewiesen. Massenspektrometrisch ergibt sich eine Molmasse von 198. Im NMR-Spektrum (Abb. 43) findet sich bei hohem Feld ein Multiplett, das den 14 aliphatischen Protonen entspricht.

Beim Behandeln mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther oder Tetrahydrofuran wird **3b** partiell an der semicyclischen Doppelbindung hydriert. Das Produkt kann durch Säulenchromatographie von nicht

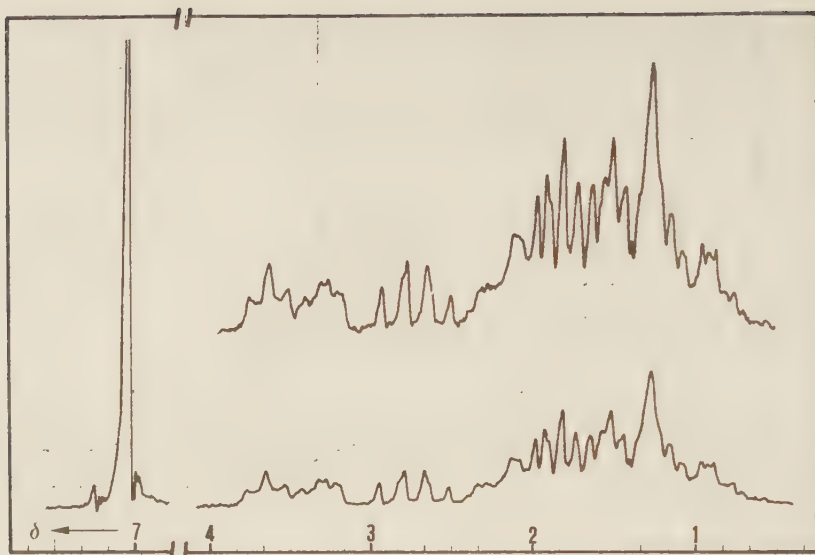


Abbildung 43. 60MHz-NMR-Spektrum von 2,2a,3,4,5,5a,9b,9c-Octahydro-1H-Cyclopenta [jk] fluoren (47) (in CCl_4)

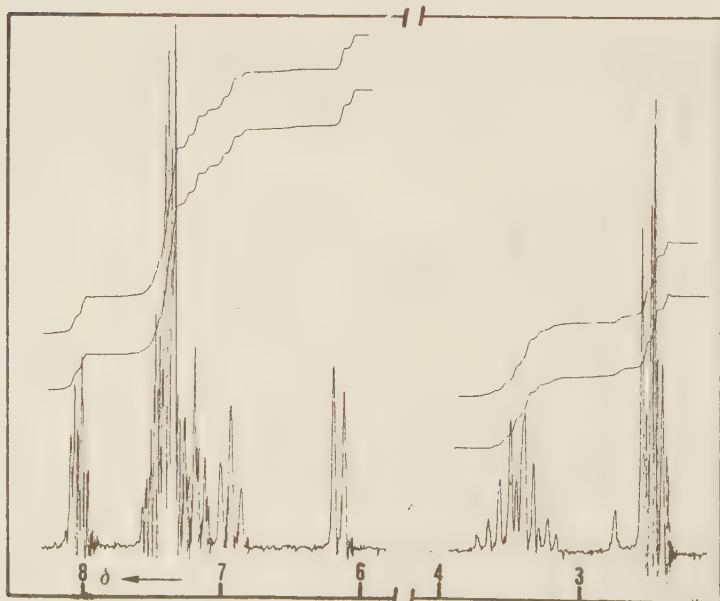
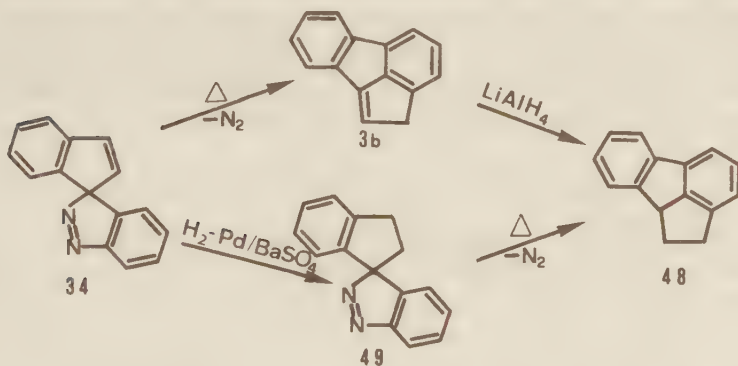


Abbildung 44. 100MHz-NMR-Spektrum von Spiro [indan-1,3'-indazol] (49) (in CCl_4)

umgesetzten **3b** abgetrennt werden.

Die Dihydroverbindung **48**, die bereits bekannt⁷³⁾, bisher aber nur sehr schwer zugänglich war, ist auf diesem Wege in guter Ausbeute darstellbar. Sie kann ferner durch Kugelrohr-Thermolyse des Dihydrospiroindazols **49** gewonnen werden, das durch Hydrierung von **34** mit Pd/BaSO₄ in glatter Reaktion entsteht. Bei dieser Thermolyse fällt ferner 3-Phenylinden an, das anhand seiner NMR-Signale durch Vergleich mit dem NMR-Spektrum einer authentischen Probe (Dublett bei $\delta=3,28$, $J=2,1\text{Hz}$; Triplet bei $\delta=6,34$, $J=2,1\text{Hz}$) identifiziert wurde.



Die Struktur der Dihydro-Spiroverbindung **49** ist durch die spektralen Daten gesichert (NMR-Spektrum: Abb. 44).

Das NMR-Spektrum des 1,9b-Dihydro-2H-cyclopenta [jk] fluorens (**48**) (Abb. 47) wird später erläutert.

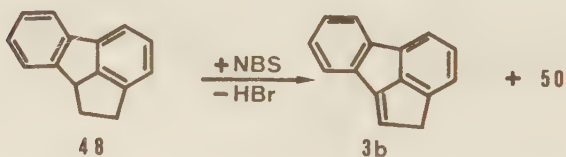
3.3.6.2. 9bH-Cyclopenta [jk] fluorene

3.3.6.2.1. Versuche zur Synthese von 9bH-Cyclopenta [jk] fluoren

Zunächst wurde versucht, das energiereichere Isomere **3a** durch Protonierung des Anions zu erhalten (vgl. Kapitel "Acidität"): Dabei wurde jedoch stets das 2H-Cyclopenta [jk] fluoren (**3b**) zurückgebildet, wie sich mit Hilfe der NMR-Spektroskopie leicht erkennen ließ.

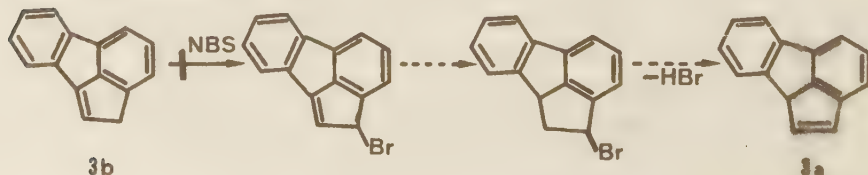
Bei der Thermolyse von **34** konnte trotz sorgfältigster Aufarbeitung die Bildung des 9bH-Isomeren nicht beobachtet werden,

was in Anbetracht der hohen Differenz der berechneten Gesamt-Elektronenenergien ($\Delta E_{\pi}=0,42\text{B}$) auch nicht überrascht. Um so erstaunlicher ist der Bericht von McDowell und Rapoport¹⁶⁾, die aus der Dihydroverbindung **48** mit N-Bromsuccinimid ein Isomeren-gemisch **3a** : **3b** = 3:1 erhalten haben wollen, ohne allerdings die Verbindungen zu isolieren. Wir vollzogen die Umsetzung nach und identifizierten das in geringerer Ausbeute anfallende Produkt eindeutig als **3b**. Das durch fraktionierte Kristallisation gewonnene sehr empfindliche Hauptprodukt (**50**) weist im NMR-Spektrum (Abb.45) außerhalb des Aromatenbereichs drei wohl separierte Signale auf. Nach Lage der Signale und Größe der Kopplungskonstanten ist dieses System jedoch nicht mit der Struktur **3a** vereinbar. Dies konnten wir eindeutig durch Vergleich mit den Daten des 9b-Methyl-9bH-Cyclopenta [jk]fluorens (**53**) sicherstellen.



Die Struktur des thermolabilen und sauerstoffempfindlichen Hauptprodukts **50** ist von uns noch nicht abschließend geklärt worden, es handelt sich jedoch um eine bromhaltige Verbindung.

Der Gedanke lag nahe, eine gezielte Synthese des 2-Brom-1,9b-dihydro-2H-cyclopenta [jk]fluorens zu versuchen, um durch Dehydrobromierung das andere Isomere zu erhalten. Leider scheiterte dieser Plan daran, daß das 2-Brom-2H-cyclopenta [jk]fluoren, dessen selektive Hydrierung zu dem nötigen Ausgangsstoff führen könnte, nicht dargestellt werden konnte. Trotz wiederholter Bemühungen und entgegen der Erwartung trat zwischen **3b** und N-Bromsuccinimid keine Reaktion ein.



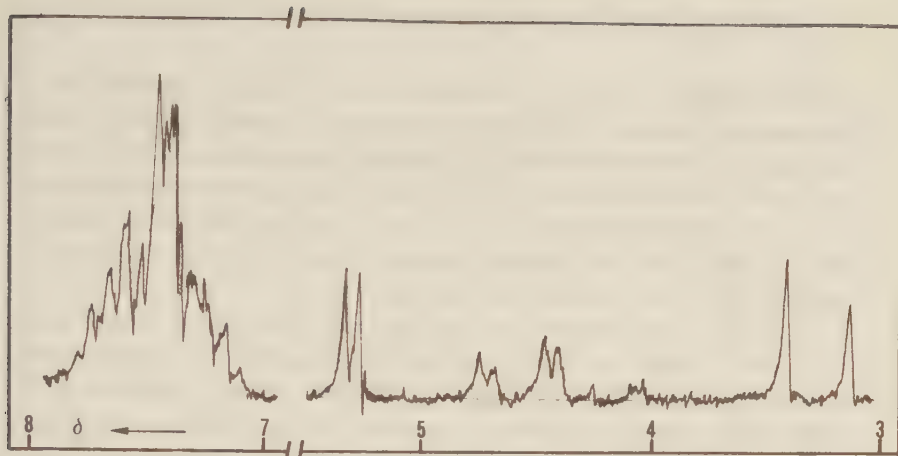
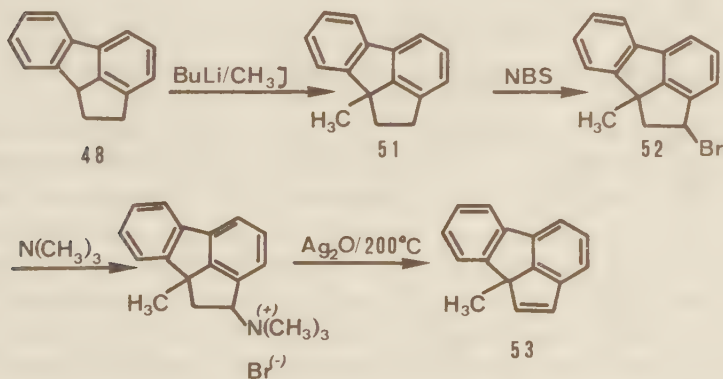


Abbildung 45. 60MHz-NMR-Spektrum der bromhaltigen Verbindung **50** (in CCl_4)

3.3.6.2.2. 9b-Methyl-9bH-cyclopenta[jk]fluoren

Die Synthese dieser Verbindung war für uns von großem Interesse, da sie ein einfaches Derivat des unbekannten Grund-Kohlenwasserstoffs (**3a**) darstellt. Auf dem folgenden Reaktionsweg gelang es, die gewünschte Substanz in reiner Form zu erhalten:



Die Methylierung der Dihydroverbindung erfolgte in 9b-Stellung, wo sich das einzige acide Proton befindet. Da die Reaktion jeweils nur unvollständig verlief, mußte die Behandlung mit Methyljodid mehrfach wiederholt werden, bis keine Ausgangsverbindung

mehr nachweisbar war. Die Bromierung in 2-Stellung wurde mit N-Bromsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff erreicht. Die Eliminierung von Bromwasserstoff aus dieser Zwischenstufe gelang weder durch Erhitzen im Kugelrohr noch durch Bombenrohr-Thermolyse in Eisessig/Silberacetat. Hingegen führte die Quaternierung mit Trimethylamin und anschließende Hofmann-Eliminierung der quaternären Ammoniumbase zum Erfolg.

Die Strukturen aller Verbindungen sind gesichert. Die Frage, ob das Brom in **52** cis- oder trans-ständig zur Methylgruppe steht, konnte mit Hilfe des NMR-Spektrums (Abb. 48) nicht ohne weiteres entschieden werden. Wegen der gleichen Größe mehrerer Kopplungskonstanten der aliphatischen Protonen und vor allem wegen des Fehlens eines Protons in 9b-Stellung als Bezugspunkt war keine Aussage darüber möglich. Deswegen wurde zur Klärung das NMR-Spektrum von **48** mit herangezogen.

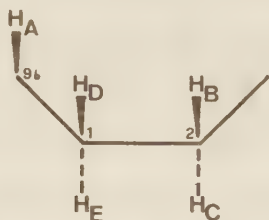


Abbildung 46. Der partiell hydrierte Fünfring von **48**

Im Prinzip müßte man aus dem Spektrum (Abb. 47) entnehmen können, welche der Protonen H_A - H_E (Abb. 46) den einzelnen Multipletts entsprechen. Das Signal von H_A erscheint bei tiefstem Feld und muß über eine große (trans-) Kopplung mit H_E und durch eine kleinere (cis-) mit H_D verbunden sein. Durch Verfolgen der weiteren Kopplungen sollten H_B und H_C im Spektrum erkennbar sein und damit, da sich die Kopplungskonstanten durch Substitution nur wenig ändern, zur Ermittlung der räumlichen Anordnung des Broms in **52** führen. Das ist aber außerordentlich erschwert durch die große Komplexität des Spektrums, die zufällige Gleichheit verschiedener Kopplungskonstanten und das enge Aufeinanderfolgen der Linien, das ein normales Entkopplungsexperiment nicht zuläßt.

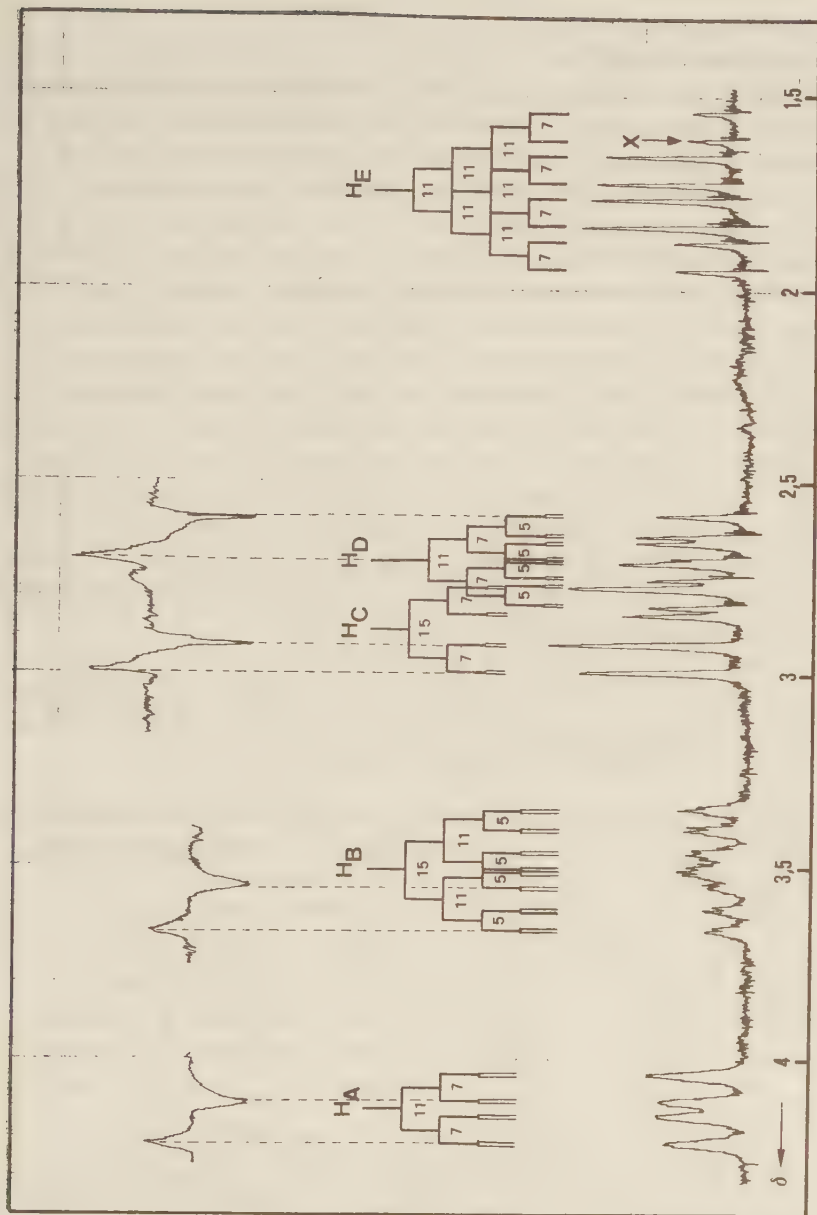


Abbildung 47. 100MHz-NMR-Spektrum von 1,9b-Dihydro-2H-cyclopenta[jk]fluoren(48)(in CCl₄) mit Kopplungskonstanten und dem INDO-Spektrum für die Linie X (oben), Aliphatenbereich.

Zur exakten Erfassung aller Kopplungskonstanten und Zuordnung der Signale wurde daher eine Reihe von INDOR-Spektren von **48** aufgenommen. Bei dieser Technik, einem Doppelresonanz-Experiment, werden Intensitätsänderungen einer "Monitor"-Linie gemessen, deren in Resonanz befindlicher Übergang ein gemeinsames Energieniveau mit anderen, damit verbundenen Übergängen hat. Man setzt dabei den Schreiber des Spektrometers auf die Spitze der betrachteten Linie und variiert die Frequenz eines schwachen Zusatzfeldes, die mit dem Schreiberfortlauf synchronisiert ist, über den gesamten Bereich. Ergibt sich durch das Zusatzfeld die Resonanz eines "verbundenen" Übergangs, so kann die Intensität der Monitorlinie erhöht (progressiv verbunden) oder erniedrigt werden (regressiv verbunden), da sich durch die Störung der Boltzmann-Verteilung die Übergangswahrscheinlichkeit ändert. Auf diese Weise sind zusammengehörige Linien auch zu erkennen, wenn sie unter anderen Multipletts verborgen sind. Das schwache Zusatzfeld führt hier nicht zur unerwünschten Störung anderer Resonanzen.

In Abb.47 ist als Beispiel das INDOR-Spektrum für die Monitorlinie X mit abgebildet. Man erkennt ohne weiteres die zugehörigen Linien sowie die Kopplungskonstanten. Insgesamt ergab die Auswertung aller INDOR-Spektren für **48** folgende Daten (Tab.7):

Tabelle 7. Chemische Verschiebungen (ppm) und Kopplungskonstanten (in Hz) der aliphatischen Protonen von 1,9b-Dihydro-2H-cyclopenta[jk]fluoren

	H _A	H _B	H _C	H _D	H _E
δ	4,14	3,50	2,90	2,70	1,76
J _{AE} =11		J _{BE} =11	J _{CE} =7	J _{DE} =11	J _{EA} =11
J _{AB} =0		J _{BA} =0	J _{CA} =0	J _{DA} =7	J _{EB} =11
J _{AC} =0		J _{BC} =15	J _{CB} =15	J _{DB} =5	J _{EC} =7
J _{AD} =7		J _{BD} =5	J _{CD} =0,5	J _{DC} =0,5	J _{ED} =11

Für die Bromverbindung **52** wurden nun ein Doppeldublett mit den Kopplungskonstanten J=13,6 bzw. 5,9 Hz sowie zwei Dubletts mit den gleichen Konstanten gefunden. Die 13,6 Hz müssen dabei der geminalen Kopplung H-1_{cis}/H-1_{trans} entsprechen, so daß die Kopplung zum H-2 mit 5,9 Hz erfolgt. Dies kann aber nicht die H-1_{trans}/

H-2_{cis}-Kopplung sein, dafür ist die Kopplungskonstante zu klein (11Hz bei 48). Da eine weitere Kopplungskonstante dieser Größenordnung nicht auftaucht, kann kein zur Methylgruppe cis- ständiges H-2 vorhanden sein. Infolgedessen befindet sich das Brom in der cis-Position und die 5,9Hz entsprechen der H-1_{trans}/H-2_{trans}-Kopplung.

Außer durch das NMR-Spektrum ist 52 durch das Massenspektrum charakterisiert, das ein für Monobromverbindungen typisches Aufspaltungsmuster zeigt (Doppelpeaks im Abstand von zwei μ). Die Analyse ergibt C₁₆H₁₃Br.

Die Struktur der Vorstufe 9b-Methyl-1,2-dihydro-9bH-cyclopenta[jk]fluoren(51) folgt eindeutig aus dem NMR-Spektrum (Abb.49), das neben dem Methylsignal die Multipletts der aliphatischen Protonen erkennen läßt, und anderen analytischen Daten.

Das 9b-Methyl-9bH-cyclopenta[jk]fluoren 53 zeigt im NMR-Spektrum (Abb.50) neben dem Singulett der Methylgruppe die Dubletts der beiden miteinander koppelnden olefinischen Protonen. Das Massenspektrum liefert den Molpeak $m/e=204$ und Fragmentationenpeaks für die Abspaltung von CH₃ bzw. CH₃ und C₂H₂ (189 bzw. 163). Das UV-Spektrum ist in Abb.33 enthalten.

Von großem Interesse wäre eine Röntgenstrukturanalyse des Kohlenwasserstoffs, bei dem - ähnlich wie im Fluoraden - der mittlere Fünfring nicht mehr planar sein sollte. Leider gelang es bisher nicht, geeignete Kristalle der Methylverbindung zu gewinnen. Immerhin zeigen sich beim Vergleich der UV-Daten (Tab.8) mit denen eines entsprechenden ungespannten Systems typische Abweichungen, die auf die Nichtplanarität hinweisen: gegenüber dem 1,10b-Dihydrofluoranthren bathochrome Verschiebungen um 7-11nm sowie eine starke Intensitätsabnahme der langstwelligeren Absorptionsbanden. Ein entsprechender Vergleich für das ebene 2H-Cyclopenta[jk]fluoren (vgl. Tab.6, S.58) zeigte geringere Abweichungen.

Tabelle 8. UV-Daten von 9b-Methyl-9bH-cyclopenta[jk]fluoren(53) (in n-Hexan) und 1,10b-Dihydrofluoranthren¹⁶⁾ (X, in Äthanol)

	$\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$					
53	334(3,05)	321(3,15)	293s(4,00)	273(4,26)	268(4,26)	223s(4,17)
X	323(3,53)	311(3,48)	286(4,27)	275(4,23)	267(4,32)	235(4,28)

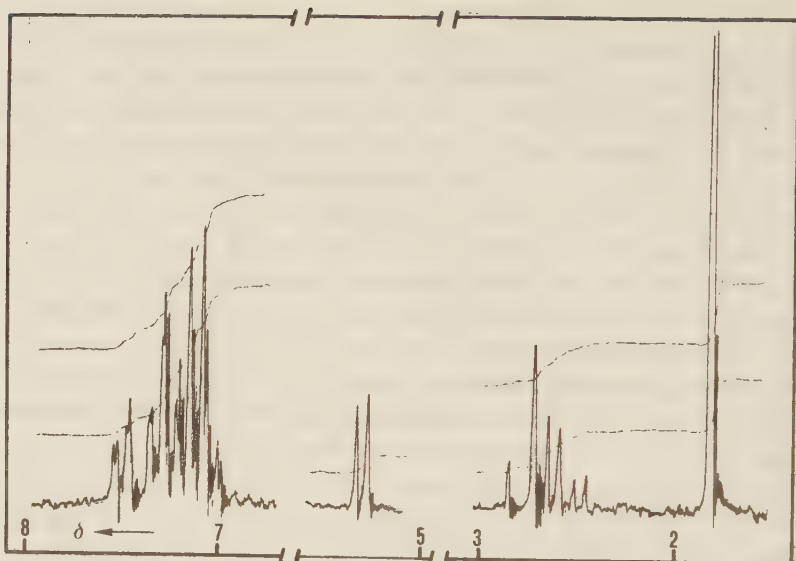


Abbildung 48. 100MHz-NMR-Spektrum von cis-2-Brom-9b-methyl-1,2-dihydro-9bH-cyclopenta[jk]fluoren(52)(in CCl_4)

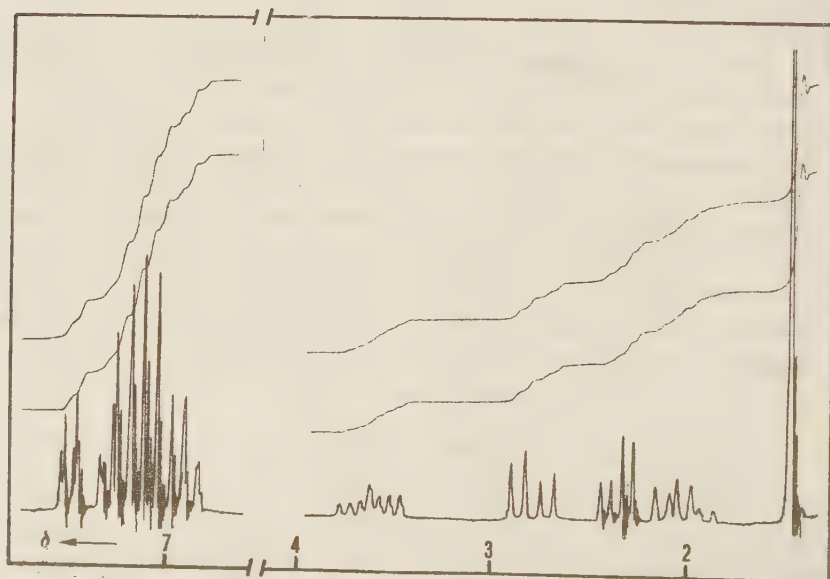


Abbildung 49. 100MHz-NMR-Spektrum von 9b-Methyl-1,2-dihydro-9bH-cyclopenta[jk]fluoren(51)(in CCl_4)

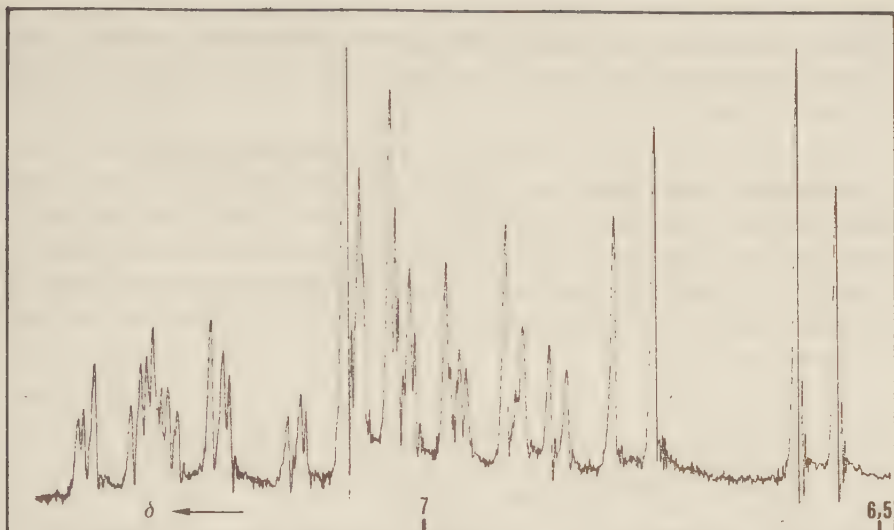
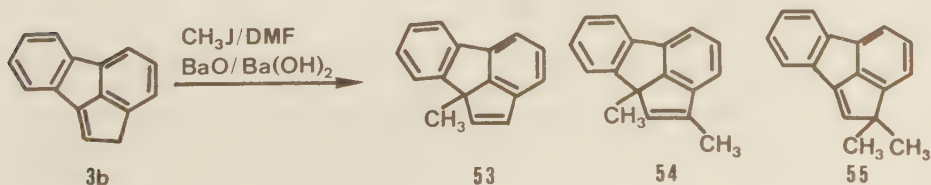


Abbildung 50. 100MHz-NMR-Spektrum von 9b-Methyl-9bH-cyclopenta[jk]fluoren(53)(in CCl_4), Aromatenbereich

Die direkte Methylierung des Cyclopenta[jk]fluorens führte, entsprechend der großen Elektronendichte am C-9b des Anions, überwiegend zur 9b-Methylverbindung, wobei aber noch andere, je nach Reaktionsbedingung unterschiedliche methylierte Komponenten gebildet wurden.

Bei der Umsetzung mit Bariumoxid, Bariumhydroxid und Methyljodid in Dimethylformamid wurde nach Aufarbeitung ein Kohlenwasserstoffgemisch erhalten, das überwiegend(zu 70%) aus 9b-Methyl-9bH-cyclopenta[jk]fluoren(53) bestand. Die restlichen 30% waren weitere Methylierungsprodukte, wahrscheinlich 2,9b-Dimethyl-9bH-cyclopenta[jk]fluoren(54) und 2,3-Dimethyl-2H-cyclopenta[jk]fluoren(55).



Eine chromatographische Auftrennung der Komponenten war nicht möglich, wohl gelang es aber, **53** teilweise durch fraktionierte Kristallisation aus Pentan rein zu gewinnen.

Die Reaktion von **3b** mit Phenyllithium und Methyljodid in Äther/Tetrahydrofuran führte nach Aufarbeitung ebenfalls zu einem nicht weiter trennbaren Kohlenwasserstoffgemisch. Dieses bestand, wie erst durch selektive Entkopplung sicher ermittelt werden konnte, aus **53** und 2-Methyl-2H-cyclopenta[jk]fluoren(**56**) im Verhältnis 10:9 neben sehr wenig **3b** und einer Verunreinigung(NMR-Spektrum des Gemischs: Abb.51).

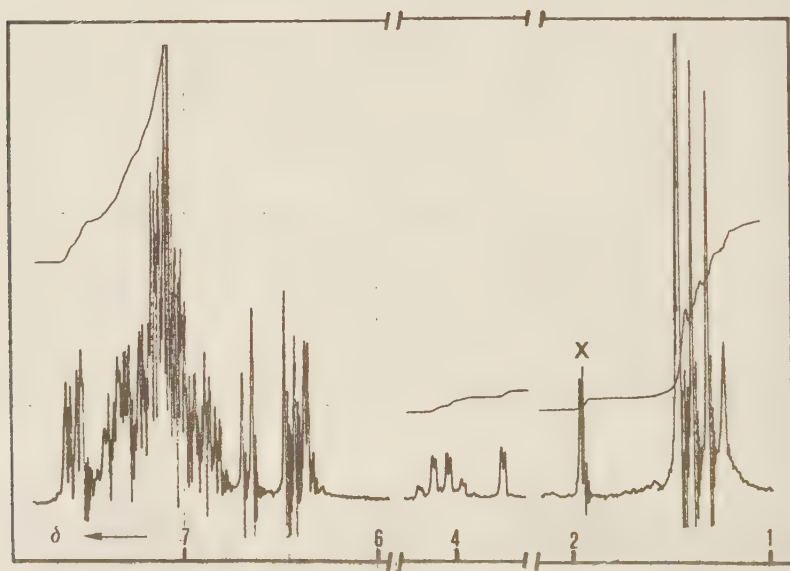
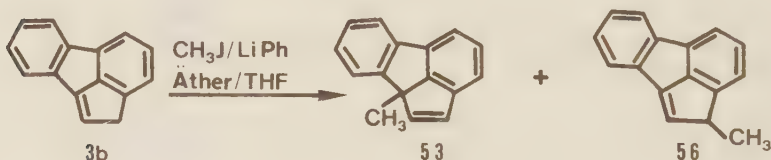
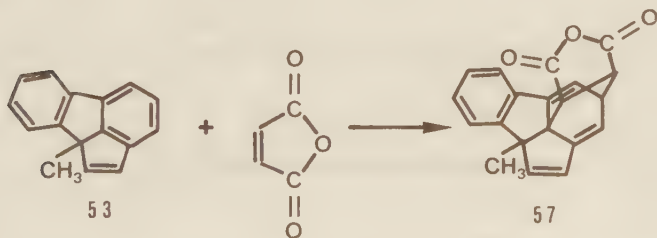


Abbildung 51. 100MHz-NMR-Spektrum des Kohlenwasserstoffgemischs, bestehend aus **3b**, **53**, **56** und einer Verunreinigung X (in CCl_4)

Die 2-Methylverbindung ist im NMR-Spektrum charakterisiert durch das Dublett des H-1 bei $\delta=6,37$, welches das Triplet von **3b** überlagert, sowie ein Quadruplett bei $\delta=4,08$ (H-2) und ein Dublett bei $\delta=1,35$ (CH_3).

Hauptprodukt dieser Umsetzung war indessen eine andere Komponente, die aufgrund ihres kleinen R_f -Wertes leicht abgetrennt werden konnte. Sie bildet feine, farblose Nadeln und hat eine massenspektrometrisch bestimmte Molmasse von 394. Die Struktur konnte noch nicht aufgeklärt werden, es scheint sich aber um eine Verbindung zweier Cyclopenta[jk]fluoren-Einheiten mit einer Methylgruppe zu handeln.

Fluoraden bildet mit Maleinsäureanhydrid ein Diels-Alder-Addukt¹⁴⁾. Während 2H-Cyclopenta[jk]fluoren diese Reaktion nicht zeigt, kann man beim 9b-Methyl-9bH-cyclopenta[jk]fluoren, welches dem Fluoraden ähnlicher ist, das Entstehen einer entsprechenden Verbindung erwarten. Wir haben beim Kochen von **53** mit Maleinsäureanhydrid in Xylol die Bildung einer fast einheitlichen Komponente festgestellt, die höchstwahrscheinlich das Diels-Alder-Addukt **57** darstellt.



Die Substanz hat in Benzol einen kleineren R_f -Wert als die Ausgangsverbindung, zersetzt sich aber bei der Chromatographie an Kieselgel. Da nur eine sehr kleine Menge noch unreiner fester Substanz erhalten wurde, konnte sie nicht eingehend untersucht werden. Sie lieferte jedoch den erwarteten Molpeak $m/e=394$.

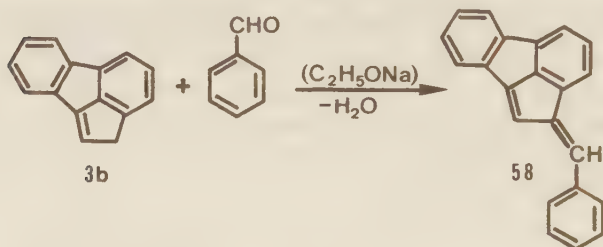
3.3.6.3. Weitere Reaktionen

Außer den bisher beschriebenen führten wir einige weitere Umsetzungen mit 2H-Cyclopenta[jk]fluoren durch, die die große Reaktivität des Systems bestätigten. So wurden bei der Epoxidierung

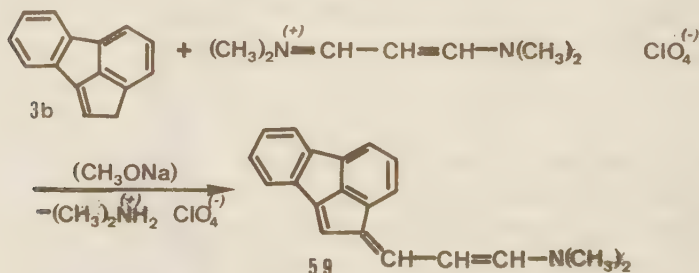
mit m-Chlor-perbenzoesäure 4-5 Moläquivalente verbraucht, ohne daß allerdings ein definiertes Produkt erhalten werden konnte. Versuche, ein Dimeres des Kohlenwasserstoffs durch Entladung des Carbanions mit Kaliumhexacyanoferrat(III) zu erhalten, waren erfolglos.

Hingegen führten diejenigen Reaktionen zu einem befriedigenden Ergebnis, die die Verwandtschaft von **3b** mit dem Inden bestätigten: die basenkatalysierten Kondensationen der CH-aciden Verbindung mit Benzaldehyd, 3-Dimethylaminopropenyliden-dimethylammoniumperchlorat und 9-Brommetylen-fluoren.

Bei der Umsetzung von 2H-Cyclopenta[jk]fluoren mit Benzaldehyd in Äthanol/Natriumäthylat entstand in guter Ausbeute das Benzyliiden-Kondensationsprodukt **58** (NMR-Spektrum: Abb.52, UV-Spektr.:Abb.53)



Mit dem Trimethin-perchlorat bildete sich in Pyridin/Natrium-methylat die Verbindung **59**:



Beide Verbindungen sind durch die Ergebnisse der Elementaranalyse und spektrale Daten strukturell gesichert.

Die Kondensation mit 9-Brommetylen-fluoren schließlich wurde unter verschiedenen Reaktionsbedingungen vollzogen. Zum einen gelang sie im Thunberg-Rohr in Dimethylsulfoxid durch Versetzen mit Kalilauge. Nach Protonierung mit Essigsäure lieferte die Chroma-



Abbildung 52. 100MHz-NMR-Spektrum von 2-Benzyliden-2H-cyclopenta[jk]fluoren(58)(in CCl_4)

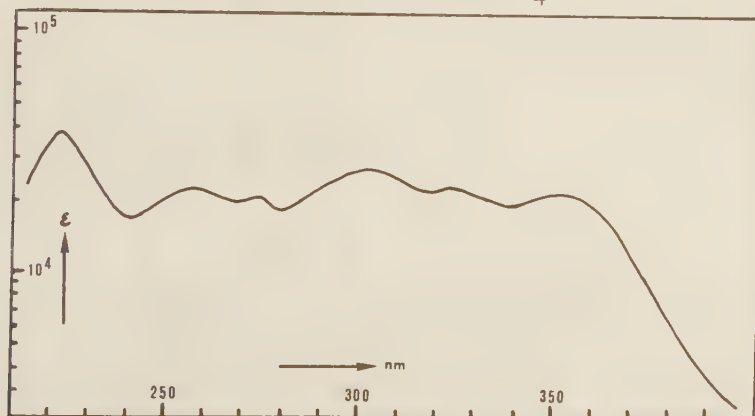
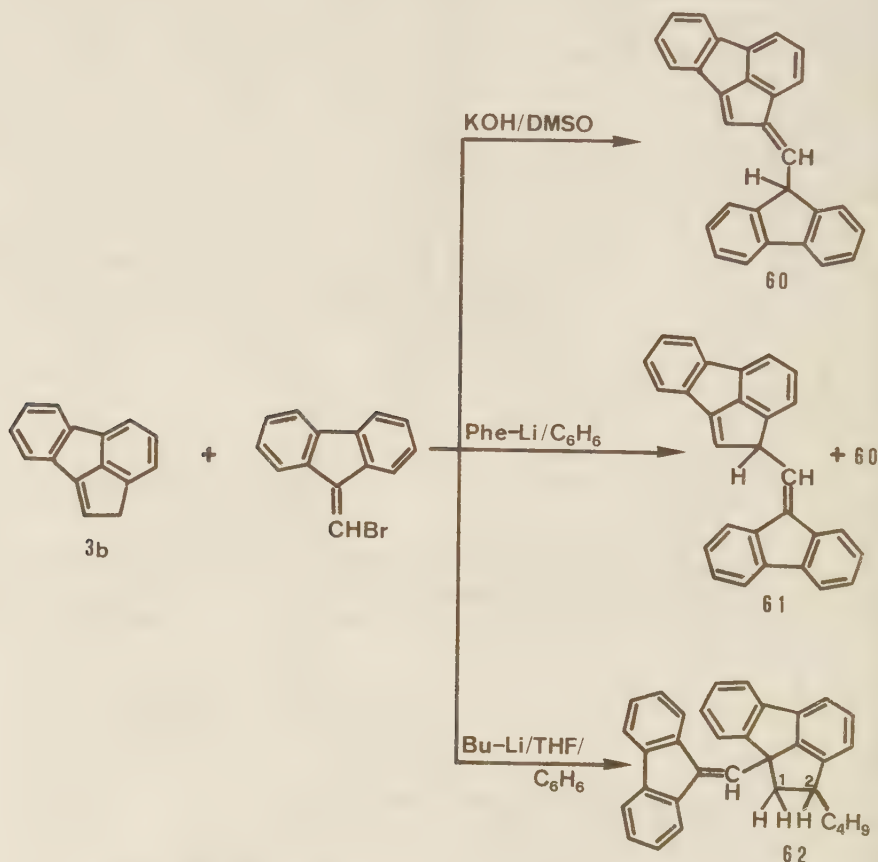


Abbildung 53. UV-Spektrum von 58 (in n-Hexan)

tographie des Rohprodukts in geringer Ausbeute die Verbindung 60. Andererseits entstand 60 im Gemisch mit seinem Isomeren 61 bei der Reaktion in Benzol mit Butyllithium oder Phenyllithium als Base. Bei Verwendung von Butyllithium wurde als Hauptsatzsubstanz allerdings 62 isoliert, das durch zusätzliche Addition der metallorganischen Verbindung entstand.



Die Strukturen der doppelbindungsisomeren Kohlenwasserstoffe ergeben sich aus den spektralen Daten. Im NMR-Spektrum (Abb. 54) von 60 erscheint, angrenzend an das Aromatenmultiplett, ein Dublett bei tiefstem Feld, das dem H-1 des Cyclopenta[jk]fluoren-Teils entspricht. Ferner finden sich ein Doppeldublett für das Methin-

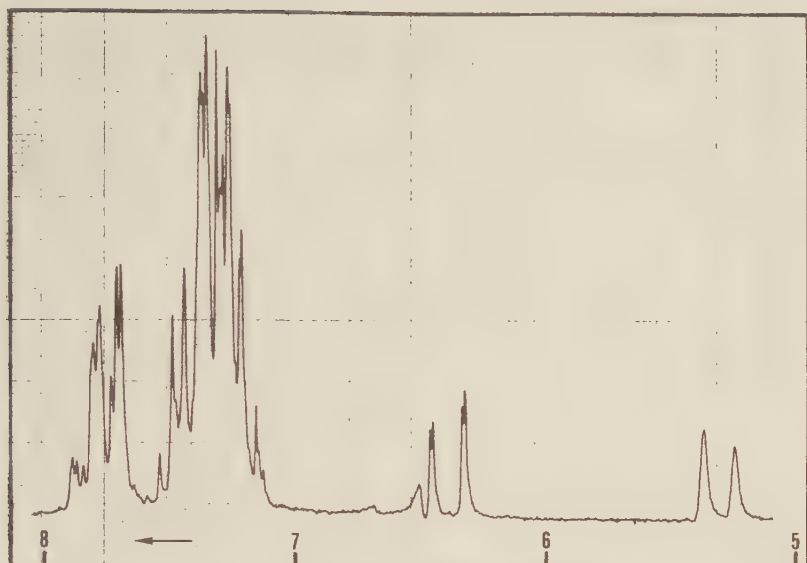


Abbildung 54. 80MHz-Fourier-NMR-Spektrum von 2-[Fluoren-9-yl-methylen]-2H-cyclopenta[jk]fluoren(60)(in CDCl_3)

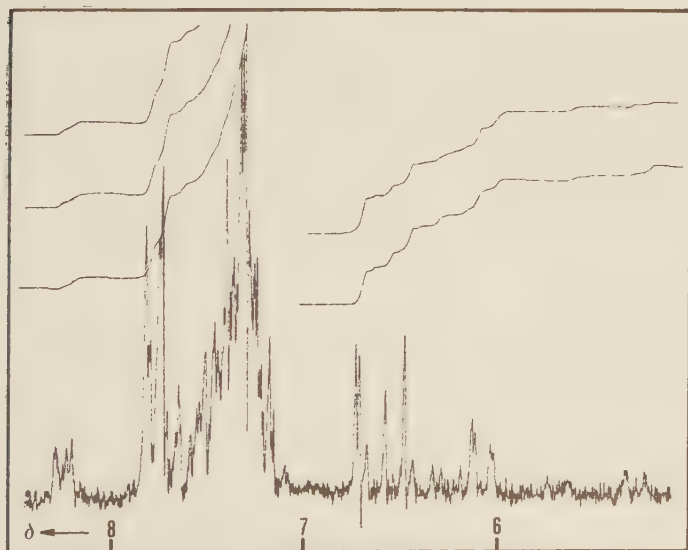


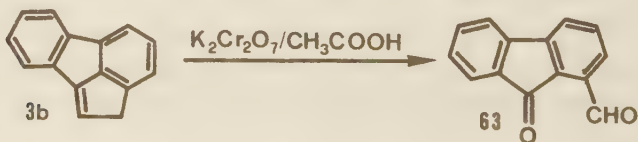
Abbildung 55. 100MHz-NMR-Spektrum von 2-[Fluorenyliden-(9)-methyl]-2H-cyclopenta[jk]fluoren(61)(in CDCl_3)

proton und bei höchstem Feld das Dublett des aliphatischen Protons.

61 läßt sich aus dem Isomerengemisch nicht in reiner Form isolieren, es verbleibt auch nach fraktionierter Kristallisation eine geringfügige Verunreinigung von 60. Das NMR-Spektrum (Abb. 55) zeigt entsprechende Signalgruppen, die sich aber nach ihrer Lage und Größe der Kopplungskonstanten unterscheiden. Die Massenspektren beider Verbindungen liefern den Molpeak $m/e=366$. Das gemeinsame Carbanion ist tiefblau. Abb. 56 gibt das UV-Spektrum des Kohlenwasserstoffs 60, Abb. 57 das VIS-Spektrum des Carbanions wieder.

Vor allem das NMR-Spektrum (Abb. 58) beweist eindeutig die Struktur der butylierten Verbindung 62. Der Fluorenyliden-Rest kann sich nur in 9b-Stellung befinden, da das Methinproton als Singulett erscheint. Das Aliphatenmultiplett bei tiefstem Feld ist ein Doppeltriplett. Das zugehörige Proton muß sich also in geminaler Position zum Butylrest befinden, da es mit einer CH_2 -Gruppe und einem weiteren Proton koppelt. Dies wird durch ein Doppelresonanz-Experiment (Einstrahlung bei höchstem Feld) offensichtlich: Die Kopplung mit den Methylenprotonen entfällt hierbei, das Signal geht in ein einfaches Dublett über. Da bei den anderen, im Fünfring partiell hydrierten Cyclopenta [jk] fluoren-Systemen stets die Protonen in 2-Stellung bei tieferem Feld erscheinen, ist zu vermuten, daß hier der n-Butylrest an das C-2 gebunden ist. Die Protonen in 1-Stellung zeigen sich als Doppeldublett bzw. Dublett bei höherem Feld, eine der H-1/H-2 - Kopplungskonstanten hat den Wert Null. Das massenspektrometrisch bestimmte Molekulargewicht ist 424, bei $m/e=367$ findet sich ein Fragmentationenpeak für die Abspaltung des Butylrestes.

Die Oxidation von 2H-Cyclopenta [jk] fluoren wurde mit Kaliumdichromat in Eisessig vorgenommen. Nach Aufarbeitung konnte durch Chromatographie nur eine Substanz isoliert und identifiziert werden. Es handelte sich um 1-Formyl-fluoren-9(63)⁷⁴, das in geringer Ausbeute durch oxidativen Abbau gebildet wurde.



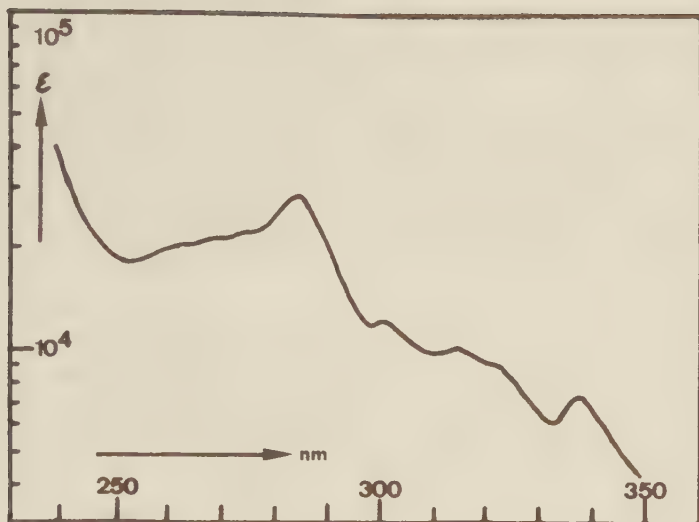


Abbildung 56. UV-Spektrum von 2-[Fluoren-9-yl-methylen]-2H-cyclopenta[jk]fluoren(60)(in Dioxan)

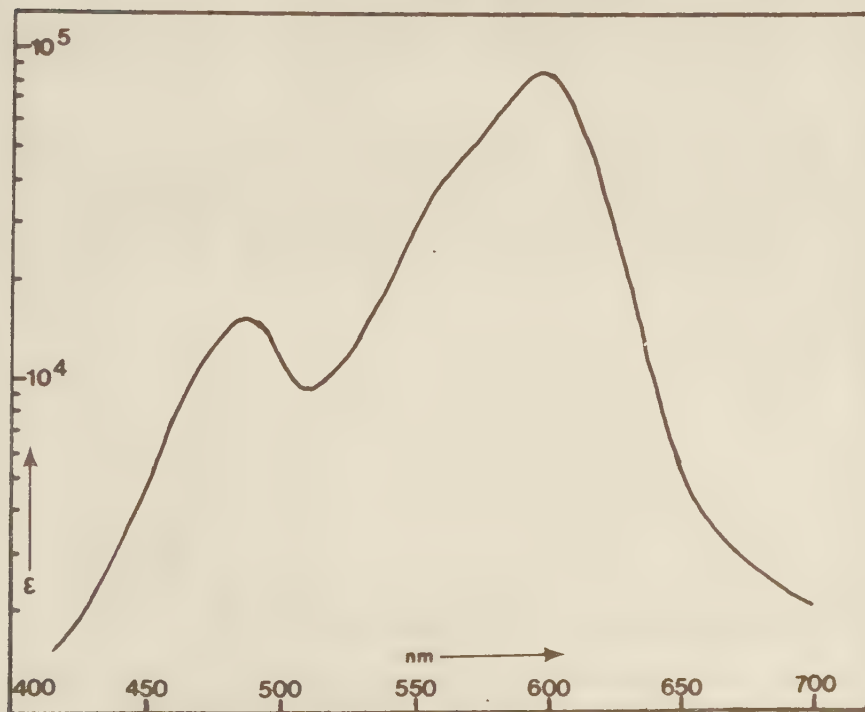
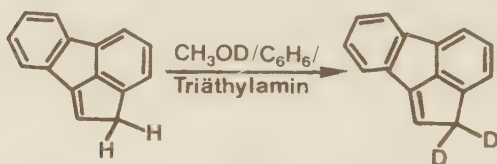


Abbildung 57. VIS-Spektrum des Anions von 60(in IMSO/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$)

Die Struktur der Verbindung, die statt des erhofften 2-cyclopenta[jk]fluorens entstand, wird durch spektrale Daten bewiesen. Das NMR-Spektrum zeigt das Singulett der Aldehydgruppe mit der erwarteten Lage bei extrem niedrigem Feld ($\delta=11,09$). Im IR-Spektrum findet sich eine Carbonylbande bei 1695cm^{-1} und das Massenspektrum liefert den Molpeak ($m/e=208$) und charakteristische Fragmentationenpeaks.

Schließlich ist noch die leichte Deuterierbarkeit von **3b** erwähnenswert. Durch Behandeln mit einem Gemisch von Benzol und mono-deuteriertem Methanol sowie einer Spur Hilfsbase findet bei Raumtemperatur langsam ein fast vollständiger Austausch der 2-ständigen Protonen gegen Deuterium statt.



Das NMR-Spektrum der 2-Dideutero-Verbindung (**64**) zeigt Abb.59. An der geringen Intensität des Signals bei $\delta=6,57$ erkennt man den weitgehenden Austausch, das Triplett bei $\delta=6,57$ ist durch das Fehlen der Kopplung in ein Singulett übergegangen.

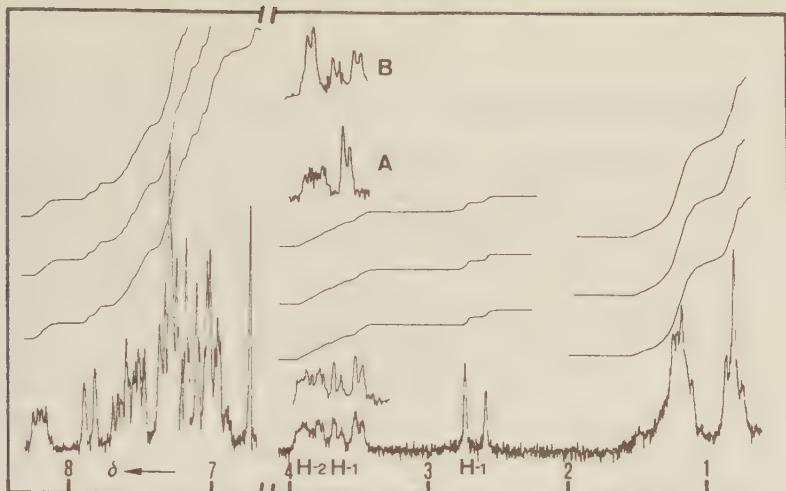


Abbildung 58. 100MHz-NMR-Spektrum von 2-n-Butyl-9b-[fluorenyliden-(9)-methyl]-9bH-1,2-dihydro-cyclopenta[jk]fluoren(62) (in CCl_4) mit zwei Entkopplungsexperimenten: Durch Einstrahlung bei dem einzelnen Singulett entfällt die gem. Kopplung(A), durch Einstrahlung bei $\delta \approx 1$ erscheint H-2 als bloßes Dublett(B).

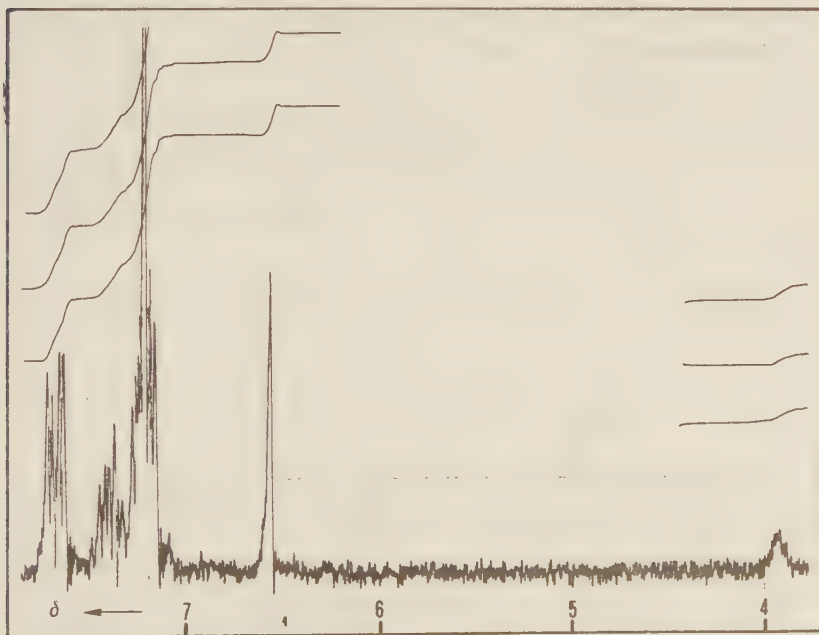


Abbildung 59. 100-MHz-NMR-Spektrum von 2,2-Dideutero-2H-cyclopenta[jk]fluoren(64)(in CCl_4)

4. Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden in einem Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Dr.Tottoli (Fa.BÜCHI) bestimmt und sind nicht korrigiert. - Zu dünnschichtchromatographischen Untersuchungen wurden DC-Karten SI F (RIEDEL DE HAEN) verwendet. - Kieselgel(0,063-0,02mm) der Fa.WOELM diente zur Säulenchromatographie. - Der verwendete Petroläther hatte den Siedebereich 40-80°C. - Aufarbeitung bedeutet: Neutralwaschen der organischen Phase, Trocknen über Na_2SO_4 , Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum am Rotationsverdampfer. - Für die Photolysen wurde eine Hg-Hochdrucklampe TQ 150 der Fa. HANAU benutzt.

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit Geräten der Fa.VARIAN (A 60, XL 100, CFT 20) bei 60, 100 bzw. 80 MHz aufgenommen. - Massenspektren wurden bei 70eV mit den Geräten GNOM oder CH 5 der Fa.VARIAN registriert. - Zur Aufnahme der IR-Spektren dienten ein PERKIN-ELMER 257 sowie ein BECKMAN IR 12. - Die Elektro-nenspektren wurden mit einem BECKMAN DK 2A - Spektralphotometer aufgenommen.

Das Mikrolabor des Instituts für Organische Chemie der FU Berlin führte die Elementaranalysen durch.

Die Röntgenstrukturanalysen erfolgten im Institut für Kristallographie der FU Berlin in Zusammenarbeit mit Herrn Ass.Prof.Dr.P.Luger.

Für die Aufnahme der NMR-Spektren danke ich Frau Bunjevac, Frl.G.Dreke und Frl.M.Brauer, für die Interpretation insbesondere Herrn Dr.K.Roth, der bei speziellen Problemen sehr hilfsbereit war. Mein Dank gilt ferner Frau B.Donnars und Herrn Dr.G.Holzmann für die Aufnahme und Interpretation der Massenspektren. Schließlich danke ich für die Ausführung der Elementaranalysen Frau U.Kamprath und Frl.G.Witzmann sowie für die Aufnahme von IR- und UV-Spektren Frau E.Sommer und insbesondere Frau E.Ewest, deren stete Hilfsbereitschaft ich an dieser Stelle besonders hervorheben möchte.

1-Diazoinden²⁷⁾ (9)

In einem Kolben vermischt man 19,7g (0,1 Mol) p-Tosylazid, 11,6g (0,1 Mol) Inden und 10ml (0,1 Mol) Diäthylamin. Der Ansatz kann ganz erheblich vergrößert werden, nur muß dann für ausreichende Kühlung gesorgt werden. Nach 3-4 tägigem Stehenlassen im Kühlschrank wird das tiefrote Gemisch in das gleiche Volumen Wasser gegeben und mit Petroläther extrahiert, bis der Extrakt nicht mehr rot gefärbt ist. Wegen des ausfallenden Tosylamids dekantiert man dabei die organische Phase zweckmäßigerweise ab. Am Rotationsverdampfer wird das Lösungsmittel und restliches Diäthylamin abdestilliert. Dann unterwirft man die verbleibende Flüssigkeit einer fraktionierten Destillation im Hochvakuum. Man bringt nur jeweils 30ml in die Destillationsapparatur, die aus einem 50ml-Zweihalskolben mit 10cm-Vigreux-Kolonnen und Liebig-Kühler besteht. Als erste Fraktion erhält man mit etwas Diazoinden leicht rot gefärbtes Inden. Bei ca. 70-100°C (der Druck steigt im Verlauf der Destillation an) geht das praktisch reine Diazoinden über. Die Temperatur des Ölbad darf nicht über 120-125°C erhöht werden, sonst besteht Explosionsgefahr. Es verbleibt ein schwarzer, hochviskoser Sumpf, der Tosylazid und Zersetzungsprodukte enthält. Das reine, blutrote Diazoinden vom Sdp. 67°C/5·10⁻³ Torr schmilzt, aus Petroläther umkristallisiert, bei 22°C. Ausbeute: ca. 15% d.Th.

IR(Film): 2068cm⁻¹ (Diazo). - UV/VIS(n-Heptan), $\lambda_{\max}$ (lgε): 500 (1,27), 328(4,07), 265nm(4,26). - NMR(CCl₄): δ=6,90-7,80(4H,m, aromat.H), 6,77(1H,d,J=5,5Hz,H-3), 6,22(1H,d,J=5,5Hz,H-2). - MS: m/e=142(56%,M⁺), 114(67%,M⁺-N₂).

C₉H₆N₂ (142,2) Ber C 76,04 H 4,25 N 19,70
Gef C 76,26 H 4,60 N 19,44

1,2,3,4-Tetrahydro-fluoren-9-on-hydrazon (15)

Man löst 3,75g 1,2,3,4-Tetrahydro-fluoren-9-on²⁹⁾ (14) in 70ml Athanol, gibt 3,75ml (Überschuß) 100%iges Hydrazinhydrat dazu und kocht drei Stdn. am Rückfluß. Beim Abkühlen fallen 1,85g (46% d.Th.) gelbe Nadeln aus. Aus Athanol umkristallisiert, schmilzt das Hydrazon bei 158°C.

NMR(CDCl_3): $\delta=7,61$ (1H,dd,H-8), $7,00-7,40$ (3H,m,H-5,H-6,H-7), $6,28$ (2H,s, NH_2), $2,42$ und $1,78$ (je 4H,m,aliphatic.H). - MS: $m/e=198$ (42%, M^+), 182 (16%, M^+-NH_2).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (198,1) Ber C 78,75 H 7,12 N 14,13
Gef C 77,98 H 7,36 N 13,63

1,2,3,4-Tetrahydro-9-diazo-fluoren (10)

1,26g 15 werden in 40ml Benzol gegeben und mit 2g gelbem Quecksilberoxid, 2g wasserfreiem Na_2SO_4 und einigen Tropfen einer gesättigten Lösung von Kaliumhydroxid in Athanol versetzt. Man rührt bei Raumtemperatur und gibt nach zwei Stdn. noch eine Spatelspitze Quecksilberoxid und einige Tropfen Lauge hinzu. Nach 3,5 Stdn. wird filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und die rote Flüssigkeit, die nicht kristallisiert, im Hochvakuum bei 170°C einer Kugelrohrdestillation unterworfen. Man erhält 1,1g(88% d.Th.) einer roten Flüssigkeit.

IR(CCl_4): 2075cm^{-1} (Diazo). - NMR(CCl_4): Abb.2, S.13. - MS: $m/e=196$ (36%, M^+), 168 (81%, M^+-N_2), 167 (100%, $\text{M}^+-\text{N}_2-\text{H}$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2$ (196,3) Ber C 79,56 H 6,16 N 14,27
Gef C 78,74 H 6,64 N 11,27

11H-Benzo[a]fluoren-11-on-hydrazon (17)

Das Keton wurde in leichter Abänderung der Methode von Bamberger und Burgdorf³⁰⁾ gewonnen. Je 5g des Gemisches aus Chrysochinon und Bleioxid wurden bei 50 Torr in einem zylindrischen, auf Rotglut erhitzten Quarzkolben der trockenen Destillation unterworfen, wobei die Kapillare ca.1cm über dem Substanzgemisch endete. Im Liebig-Kühler und im vorgelegten Rundkolben sammelte sich das orangefarbene, lockere Pulver in einer Ausbeute von 50% d.Th.

23g 11H-Benzo[a]fluoren-11-on (16) werden in 200ml n-Butanol mit 30ml 100%igem Hydrazinhydrat fünf Stdn. am Rückfluß gekocht. Das nach Abkühlung ausfallende rohe Hydrazon enthält noch viel durch Reduktion entstandenen Kohlenwasserstoff und etwas Keton. Durch Kristallisation aus Benzol fallen 10g reines Hydrazon an. Die Mutterlauge, mit dem eingedampften Filtrat der Hydrazon-

fällung vereinigt, wird in Benzol an Kieselgel chromatographiert. Man erhält neben 4,8g Benzofluoren weitere 5,5g (Gesamtausbeute 64% d.Th.) an Hydrazon: feine gelbe Nadeln vom Schmp. 146-147°C (aus Äthanol).

NMR(DMSO- d_6): δ =9,38(1H, dd, H-1), 8,42(2H, s, NH_2), 8,20-8,40(1H, m, aromat.H), 7,70-8,05(4H, m, aromat.H), 7,30-7,70(4H, m, aromat.H). - MS: m/e =244(100%, M^+), 243(71%, M^+-H), 227(13%, M^+-NH_2-H), 214(5%, $M^+-N_2H_2$).

$C_{17}H_{12}N_2$ (244,3) Ber C 83,58 H 4,95 N 11,47
 Gef C 83,10 H 5,09 N 11,39

11-Diazo-11H-benzo[a]fluoren (11)

5g 17 werden in 100ml Benzol gelöst und mit 2,5g wasserfreiem Na_2SO_4 , 7g gelbem Quecksilberoxia und einigen Tropfen gesättigter äthanolischer Kaliumhydroxid-Lösung versetzt. Nachdem man drei Stdn. bei Raumtemperatur gerührt hat, filtriert man die Lösung und zieht das Lösungsmittel ab. Es verbleiben 4g (80% d.Th.) der Diazoverbindung in feinen roten Nadeln vom Schmp. 127-128°C (aus Benzol/Petroläther).

IR(KBr): $2055cm^{-1}$ (Diazo). - NMR(CCl_4): δ =7,60-7,90(4H, m, aromat.H), 7,00-7,60(6H, m, aromat.H). - MS: m/e =242(26%, M^+), 214(100%, M^+-N_2), 213(65%, M^+-N_2-H).

$C_{17}H_{10}N_2$ (242,3) Ber C 84,28 H 4,16 N 11,56
 Gef C 84,37 H 4,48 N 11,72

7H-Dibenzo[*cg*]fluoren-7-on-hydrazon (19)

15g 7H-Dibenzo[*cg*]fluoren-7-on^{31,32)} (18) werden in 500ml n-Butanol und 30ml 100%igem Hydrazinhydrat 90 Min. am Rückfluß gekocht. Das in der Kälte ausfallende rohe Hydrazon wird aus n-Butanol umkristallisiert. Die mit dem eingedampften Filtrat vereinigte Mutterlauge wird in Methylenchlorid an Kieselgel chromatographiert. Neben Dibenzofluoren erhält man insgesamt 11,9g (79% d.Th.) Hydrazon in orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 217-219°C (aus n-Butanol).

NMR(DMSO- d_6): δ =8,40-9,00(5H, m, aromat.H, NH_2), 7,90-8,30(5H, m,

aromat.H), 7,40-7,90(4H,m,aromat.H). - MS: m/e=294(33%,M⁺), 278(35%,M⁺-NH₂), 264(100%,M⁺-N₂H₂).

C₂₁H₁₄N₂ (294,4) Ber C 85,69 H 4,79 N 9,52
Gef C 85,37 H 4,97 N 9,67

7-Diazo-7H-dibenzo [cg] fluoren (13)

Zu 500ml Benzol gibt man 11g 19, 13g gelbes Quecksilberoxid, 4g wasserfreies Na₂SO₄ sowie 0,5ml gesättigte äthanolische Kaliumhydroxid-Lösung. Nachdem man zwei Stdn. bei Raumtemperatur gerührt hat (nach der halben Zeit gibt man noch etwas Quecksilberoxid und Kalilauge zu), filtriert man und zieht das Lösungsmittel ab. Es verbleiben 11,6g (89% d.Th.) unreine Diazoverbindung. Zur weiteren Reinigung wird aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Das braune, feinkristalline Pulver schmilzt bei 116-117°C.

IR(KBr): Abb.3, S.14. - NMR(CCl₄): δ=8,62(2H,d,H-1,H-13), 7,15-7,90(10H,m,H-2 bis H-12). - MS: m/e=292(24%,M⁺), 278(80%,M⁺-N), 264(100%,M⁺-N₂).

C₂₁H₁₂N₂ (292,3) Ber C 86,28 H 4,14 N 9,58
Gef C 85,64 H 4,35 N 9,74

13H-Dibenzo [ai] fluoren-13-ol^{34,35} (21)

200mg 13H-Dibenzo [ai] fluoren-13-on³⁴ (20) werden in 70ml siedendem n-Butanol gelöst. Nach Zugabe von 1ml 100%igem Hydrazinhydrat wird drei Tage am Rückfluß gekocht. Aus der Lösung fallen nach Abkühlung 150mg (75% d.Th.) farblose Nadeln an, die nach weiterem Umkristallisieren aus n-Butanol bei ca.260°C unter Zersetzung schmelzen. In der Literatur³⁴) wird der Schmp. mit 260-270°C angegeben.

IR(KBr): 3360cm⁻¹ (OH). - NMR(DMSO-d₆): δ=7,40-8,60(12H,m,aromat.H), 6,28(1H,d,J=10Hz,H-9), 5,99(1H,d,J=10Hz,OH). - MS: m/e=282(18%,M⁺), 265(5%,M⁺-OH).

C₂₁H₁₄O (282,4) Ber C 89,34 H 5,00
Gef C 88,86 H 5,08

Spiro[inden-1.7'-norcaradien]²⁶⁾ (26)

In eine gläserne Umlauf-Photolyse-Apparatur der Fa. Otto Fritz GmbH, versehen mit einer Hg-Hochdrucklampe TQ 150 der Fa. Hana, einem Innenthermometer und Anschluß an eine Gasbürette gibt man eine Lösung von 3g Diazoinden in 300ml absol. Benzol. Bei Raumtemperatur wird solange bestrahlt, bis die Stickstoffentwicklung praktisch aufhört. Nach etwa 25 Stdn. sind 400ml N₂ (ca. 70% d.Th.) entstanden. Nach Abziehen des Benzols im Vakuum verbleibt ein rot gefarbter, kristalliner Rückstand, der zur Reinigung in Petroläther an Aluminiumoxid (Woelm, basisch, Aktivitätsstufe III) chromatographiert und anschließend aus n-Pentan umkristallisiert wird. Auf die Säulenchromatographie kann evtl. verzichtet werden. Die Ausbeute an schwach orangefarbenen, fast reinen Kristallen beträgt 2,2g (55% d.Th.). Wiederholtes, verlustreiches Umkristallisieren aus Äther führt zu einem völlig farblosen Produkt vom Schmp. 78-79°C.

UV(n-Heptan): Abb.4, S.21. - NMR(verschied. Temperat. und Lösungsmittel): Abb.5, S.23. - MS: m/e=192(100%, M⁺), 191(100%, M⁺-H), 165(82%, M⁺-C₂H₂-H), 139(21%, M⁺-2C₂H₂-H).

C₁₅H₁₂ (192,3) Ber C 93,71 H 6,29
 Gef C 94,10 H 6,20

Spiro[cyclopropan-1.1'-inden]-2t,3r-dicarbonsaure-diäthylester

2,84g Diazoinden werden in 50ml Fumarsäurediäthylester (27a) oder Maleinsäurediäthylester gelöst und zunächst schwach, bei Nachlassen der Stickstoffentwicklung auf 80°C erwärmt. Nach Aufhören der Gasentwicklung wird das überschüssige Clefin im Vakuum abdestilliert. Die verbleibende Flüssigkeit chromatographiert man in Benzol/Essigester 2:1 an Kieselgel. Die einheitliche Hauptfraktion kristallisiert nach dem Eindampfen. Man erhält 3,56g (62% d.Th.) farbloses Pulver vom Schmp. 92-93°C (aus Äthanol).

IR(KBr): 3060 (CH), 1740, 1725 (CO) cm⁻¹. - NMR(Aceton-d₆): Abb.7 S.29. - MS: m/e=286(57%, M⁺), 213(100%, M⁺-CO₂C₂H₅).

C₁₇H₁₈O₄ (286,2) Ber C 71,34 H 6,29
 Gef C 71,18 H 6,46

Spiro[cyclopropan-1.1'-inden]-2t,3r-dicarbonsäure-dimethylester

In 50ml Tetrahydrofuran löst man 1,42g (10 mMol) Diazo- (27b) inden und 1,44g (10 mMol) Fumarsäuredimethylester. Es wird zunächst schwach, dann zum Sieden erwärmt. Nach Abklingen der Stickstoffentwicklung wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in Benzol an Kieselgel chromatographiert. Die einheitliche Hauptfraktion ergibt nach dem Eindampfen ein nicht kristallisierendes Öl, das im Hochvakuum einer Kugelrohrdestillation unterworfen wird. Man erhält 1,55g (60% d.Th.) einer hellgelben, viskosen Flüssigkeit.

IR(KBr): 1735cm^{-1} (CO). - NMR(CCl_4): Abb.10, S.30. - MS: $m/e=258$ (45%, M^+), 198(45%, $\text{M}^+-\text{H}-\text{CO}_2\text{CH}_3$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (258,2) Ber C 69,79 H 5,42
Gef C 69,41 H 5,50

Spiro[cyclopropan-1.1'-inden]-2t,3r-dicarbonsäure (27c)

0,5g 27a werden mit einigen Plätzchen Kaliumhydroxid in 5ml warmem Athanol gerührt, bis der Ester in Lösung gegangen und das Kaliumsalz ausgefallen ist. Man löst in 50ml Wasser und fällt mit konz. Salzsäure. Die farblose Carbonsäure wird abgesaugt, gründlich gewaschen und getrocknet: 300mg (75% d.Th.) farblores Pulver. Aus Eisessig/Wasser 1:1 umkristallisiert, ergibt sich ein Schmp. von $242-243^\circ\text{C}$.

IR(KBr): Abb.9, S.30. - NMR(Aceton- d_6): Abb.8, S.29. - MS: $m/e=230$ (65%, M^+), 186(24,5%, M^+-CO_2).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (230,1) Ber C 67,82 H 4,38
Gef C 68,13 H 4,12

Spiro[cyclopropan-1.1'-inden]-2,3-dicarbonsäure-anhydrid (27d)

In 50ml Äther löst man 2,84g (20 mMol) Diazoinden und 1,96g (20 mMol) Maleinsäureanhydrid. Man erwärmt zum Sieden und dampft nach Abklingen der Reaktion das Gemisch ein. Der erstarrte, dunkel gefärbte Rückstand wird pulverisiert und mit Aceton gewaschen. Man erhält 2,12g (50% d.Th.) eines hellen, fast reinen Pulvers. Zweimaliges Umkristallisieren aus Aceton liefert große, farblose Kristalle vom Schmp. $194-195^\circ\text{C}$.

IR(KBr): 3090 (CH), 1853, 1783cm⁻¹ (CO). - NMR(Aceton-d₆): Abb.11, S.32. - MS: m/e=212(53%,M⁺), 168(76%,M⁺-CO₂).

C₁₃H₈O₃ (212,2) Ber C 73,58 H 3,80
Gef C 73,58 H 3,84

Spiro[cyclopropan-1.1'-inden]-2c,3r-dicarbonsäure (27e)

Die Verseifung erfolgt ebenso wie bei dem Ester 27a, nur daß man 27d einsetzt und wegen der schlechteren Kristallisation der Säure mit einem möglichst geringen Basenüberschuß und in möglichst konzentrierten Lösungen arbeitet. Die Säure fällt zu 60% d.Th. an. Aus Eisessig kristallisiert, schmilzt sie schließlich bei 242-243°C.

IR(KBr): Abb.13, S.33. - NMR(Aceton-d₆): Abb.12, S.32. - MS: m/e=230(32%,M⁺), 166(19%,M⁺-CO₂).

C₁₃H₁₀O₄ (230,1) Ber C 67,82 H 4,38
Gef C 67,50 H 4,40

syn,anti-Spiro[cyclopropan-1.1'-inden]-2-carbonsäure-methylester (27f)

1,42g Diazoinden werden in 50ml Acrylsäureäthylester gelöst. Nach dem Abklingen der einsetzenden Stickstoffentwicklung wird noch eine Weile auf 80°C erwärmt und dann das überschüssige Olefin abdestilliert. Die Hauptkomponente wird durch Säulenchromatographie in Benzol an Kieselgel isoliert. Nach Destillation der Flüssigkeit im Kugelrohr verbleiben 1,7g (80% d.Th.) eines hellgelben Öls.

IR(CCl₄): 1740cm⁻¹ (CO). - NMR(CCl₄): Abb.14, S.33, Dreiring-Kopplungskonstanten: J_{H-2/H-1c}=7Hz, J_{H-2/H-1t}=8Hz, J_{H-1c/H-1t}=4,5Hz (cis und trans bezeichnen die Stellung bezüglich der Estergruppe). - MS: m/e=200(46%,M⁺), 169(27%,M⁺-OCH₃), 168(50%,M⁺-OCH₃-H), 155(12%,M⁺-CO₂-H), 141(69%,M⁺-CO₂CH₃), 140(22%(M⁺-CO₂CH₃-H), 114(100%,C₉H₆=Indenyl).

C₁₃H₁₂O₂ (200,2) Ber C 77,98 H 6,04
Gef C 78,08 H 6,02

syn,anti-Spiro[cyclopropan-1.1'-inden]-2-carbonsäure-äthylester⁵⁴⁾ (27g)

Die Darstellung erfolgt völlig analog zu 27f, jedoch mit Acrylsäureäthylester. Die Ausbeute an hellgelbem Öl beträgt 85% d.Th. IR(CCl₄): 1730cm⁻¹ (CO). - NMR(CCl₄): Abb.16, S.37. - MS: m/e=214 (36%,M⁺), 185(6,5%,M⁺-C₂H₅), 169(45%,M⁺-CO₂-H), 168(50%,M⁺-CO₂-2H), 141(73%,M⁺-CO₂C₂H₅), 114(33%,Indenyl).

C₁₄H₁₄O₂ (214,3) Ber C 78,48 H 6,59
 Gef C 78,29 H 6,58

syn,anti-Spiro[cyclopropan-1.1'-inden]-2-carbonsäure⁵⁴⁾ (27h)

Die Verseifung erfolgt wieder durch Behandeln mit äthanolischer Kalilauge, Ausbeute 80% d.Th. Der Schmp. liegt bei 150°C (Eisessig/Wasser 1:1).

In dem Diastereomereengemisch überwiegt die anti-Form. Die reine anti-Form erhält man durch mehrstündiges Kochen von 27j in äthanolischer Kalilauge, Abdestillieren des Alkohols, Lösen in Wasser und Fällern mit Salzsäure. Aus Eisessig/Wasser erhält man zu 56% d.Th. farblose Blättchen vom Schmp. 168,5-169,5°C.

IR(KBr): 3020 (CH), 1685 (CO) cm⁻¹. - NMR(Aceton-d₆): Abb.17, S.37. - MS: m/e=186(63%,M⁺), 141(100%,M⁺-CO₂H).

C₁₂H₁₀O₂ (186,2) Ber C 77,40 H 5,41
 Gef C 77,11 H 5,43

syn,anti-Spiro[cyclopropan-1.1'-inden]-2-carbonsäurenitril (27i)

Die Darstellung erfolgt analog zu 27g, jedoch mit Acrylnitril. Ausbeute: 97% d.Th.

IR(CCl₄): 2255cm⁻¹ (CN). - NMR(CCl₄): Abb.18, S.39. - MS: m/e=167 (100%,M⁺), 166(78%,M⁺-H), 140(31%,M⁺-HCN).

C₁₂H₉N (167,2) Ber C 86,20 H 5,43 N 8,38
 Gef C 85,93 H 5,34 N 8,28

anti-Spiro[cyclopropan-1.1'-inden]-2-carbonsäureamid (27j)

In 50ml Dioxan werden 1,42g (10 mMol) Diazoinden und 0,71g (10 mMol) Acrylsäureamid gelöst. Man erwärmt auf 80°C. Nach Ab-

klingen der Gasentwicklung wird das Lösungsmittel abgezogen. Die ausfallenden Kristalle (740mg, 40% d.T.) werden aus Äthanol umkristallisiert: farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 230-231°C. Die dünnschichtchromatographische und NMR-spektroskopische Untersuchung der Mutterlauge ergab keinen Hinweis für das Vorliegen des anderen Isomeren.

IR(KBr): 3020 (CH), 3350, 3170 (NH) cm^{-1} . - NMR(DMSO- d_6): Abb.19, S.38. - MS: $m/e=185(80\%, \text{M}^+)$, 169(90%, M^+-NH_2).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}$ (185,2)	Ber	C 77,81	H 5,99	N 7,56
	Gef	C 77,48	H 6,01	N 7,64

1H-Benz[g]indazol-3-carbonsäure-äthylester (28)

In 50ml Tetrahydrofuran gibt man 2,94g (30 mmol) Propiolsäure-äthylester und 4,25g (30 mmol) Diazoinden. Man erwärmt und engt die Lösung langsam ein. Der ausgefallene Feststoff wird mit Tetrahydrofuran gewaschen und in Benzol/Essigester 5:1 an Kieselgel chromatographiert. Die langsam laufende Hauptkomponente (380mg, 5,3% d.Th.) wird noch einmal aus Benzol/Essigester umkristallisiert: farblose, sehr feine, filzige Nadeln vom Schmp. 212°C.

IR(KBr): 3420 (NH), 1720 (CO) cm^{-1} . - NMR(DMSO- d_6): Abb.21, S.41. - MS: $m/e=240(100\%, \text{M}^+)$, 212(4,5%, M^+-CO), 168(43%, $\text{M}^+-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_4$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (240,3)	Ber	C 69,99	H 5,03	N 11,66
	Gef	C 69,65	H 5,04	N 11,71

1H-Benz[g]indazol-3-carbonsäure-methylester (29)

Man verfährt analog zu 28 (Acetylendicarbonsäuredimethylester) und chromatographiert den Rückstand vom Eindampfen in Benzol/Essigester. Es fallen schließlich 4% d.Th. feine farblose Nadeln vom Schmp. 257°C an.

IR(KBr): 3420 (NH), 1755 (CO) cm^{-1} . - NMR(DMSO- d_6): Abb.22, S.41. - MS: $m/e=226(100\%, \text{M}^+)$, 168(18%, $\text{M}^+-\text{CO}_2\text{CH}_3$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ (226,2)	Ber	C 69,02	H 4,46	N 12,38
	Gef	C 68,31	H 4,37	N 12,28

Spiro[inden-1.3'-pyrazolenin]-5'-carbonsäure-methylester (30)

In 50ml absol. Benzol löst man 2g (14 mMol) Diazoinden und 1,18g (14 mMol) Propiolsäuremethylester. Die Lösung wird einen Tag im Dunkeln stehengelassen. Das DC in Benzol zeigt, daß die Ausgangsverbindung fast völlig verschwunden und eine neue Substanz entstanden ist. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird aus Äthanol umkristallisiert, wobei man wegen der Temperaturempfindlichkeit möglichst wenig erwärmt. Es kristallisieren 0,5g orange-farbene Nadeln vom Schmp. 91°C. Aus der Mutterlauge lassen sich weitere 0,4g unreiner Substanz gewinnen; Gesamtausbeute: 0,9g (29% d.Th.).

NMR(CCl₄): Abb.23, S.45. - MS: m/e=226(36%, M⁺), 198(21%, M⁺-N₂), 138(100%, M⁺-N₂-H-CO₂CH₃).

C ₁₃ H ₁₀ O ₂ N ₂ (226,2)	Ber	C 69,02	H 4,46	N 12,38
	Gef	C 69,76	H 4,68	N 12,16

Spiro[cyclopropen-1.1'-inden]-2,3-dicarbonsäure-dimethylester

Zu 50ml Benzol gibt man je 2g (14 mMol) Diazoinden (32) und Acetylendicarbonsäuredimethylester. Man läßt die Lösung einen Tag im Kühlschrank stehen und zieht das Lösungsmittel ab. Durch Säulenchromatographie in Benzol an Kieselgel isoliert man die gelbe Komponente (31, unrein, 3g). In benzolischer Lösung wird eine Std. zum Sieden erhitzt und die eingedampfte Lösung dann erneut in Benzol an Kieselgel chromatographiert. Als Hauptprodukt erhält man 600mg (17% d.Th.) der kristallinen Substanz. Aus Benzol/Cyclohexan fallen große, hellgelbe Kristalle vom Schmp. 89-90°C aus.

IR(KBr): 1735cm⁻¹ (CO). - NMR(CCl₄): Abb.24, S.43. - UV(n-Hexan): Abb.25, S.45. - MS: m/e=256(36%, M⁺), 225(33%, M⁺-OCH₃), 224(100%, M⁺-OCH₃-H).

C ₁₅ H ₁₂ O ₄ (256,3)	Ber	C 70,31	H 4,72
	Gef	C 70,04	H 4,98

1-(p-Tosyl)-1H-1,2,3-triazol (33)

In einem 100ml-Laborautoklaven der Fa. Roth gibt man 70ml Tetrahydrofuran und 30g p-Tosylazid. Unter Magnetrührung wird Acety-

IR(KBr): 1380, 1180 cm^{-1} (SO_2N). - NMR(CDCl_3): Abb.26, S.46. - MS: $m/e=233(4\%, \text{M}^+)$, $155(70\%, \text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3)$, $140(66\%, \text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3 - \text{CH}_3)$.

$C_9H_9N_3O_2S$ (222,3)	Ber	C 48,42	H 4,06	N 18,82	S 14,36
	Gef	C 48,19	H 4,02	N 18,76	S 14,70

Man gibt eine Lösung von 14,2g (0,1 Mol) Diazoiniden in 300ml 1,2-Dichlorathan in einen 1l-Vierhalskolben, der mit KPG-Rührer und Rückflußkühler versehen ist. Zwei Tropftrichter werden aufgesetzt. In dem einen sind 14,2g (0,12 Mol) Isoamylnitrit, gelöst in 150ml 1,2-Dichlorathan. In dem anderen befindet sich eine Lösung von 13,7g (0,1 Mol) Anthranilsäure in 150ml Dioxan. Man erhitzt zum Sieden und läßt in der Siedehitze beide Lösungen mit gleicher Geschwindigkeit langsam zutropfen. Nach Beendigung der Zugabe und Gasentwicklung wird die dunkelbraune Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer zur Trockene gebracht. Der Rückstand wird mit Wasser geschüttelt und in Benzol aufgenommen. Man engt auf ein kleines Volumen ein und läßt den Kolben über Nacht im Kühlschrank stehen. Dann wird das kristalline Produkt abgesaugt und durch gründliches Waschen mit kaltem Benzol von der schwarzen, viskosen Mutterlauge befreit. Die rohe Spiroverbindung fällt als hellbraunes Pulver an (14g, 65% d.Th.). Zur weiteren Reinigung wird in Benzol an Kieselgel chromatographiert oder mehrfach aus Benzol oder Athanol umkristallisiert. Man erhält schließlich farblose Kristalle vom Schmp. 159-160°C.

NMR(CDCl_3): Abb.27, S.48. - **MS**: $m/e=218(23\%, \text{M}^+)$, $190(80\%, \text{M}^+-\text{N}_2)$, $189(100\%, \text{M}^+-\text{N}_2-\text{H})$, $163(10\%, \text{M}^+-\text{N}_2-\text{H}-\text{C}_2\text{H}_2)$.

$C_{15}H_{10}N_2$ (218,3)	Ber	C 82,55	H 4,62	N 12,83
	Gef	C 82,45	H 4,35	N 13,11

Photolyse von 7-Diazo-dibenzo[*c*]fluoren in Benzol zu 36

2g der Diazoverbindung werden in 300ml absol. Benzol gelöst und in einer Umlaufapparatur bei 10°C (Kühlung) mit einer Hg-Hochdrucklampe TQ 150 (Hanau) bestrahlt (Pyrex-Einsatz). Nach 28 Stdn. ist die Stickstoffentwicklung mit 130ml (77% d.Th.) zum Stillstand gekommen. Das DC des Reaktionsgemischs zeigt eine Vielzahl neuer, farbiger Verbindungen. Durch Chromatographie in Benzol an Kieselgel wird zunächst die erste hellgelbe Fraktion abgetrennt. Das DC dieser Hauptfraktion zeigt im wesentlichen einen Doppelfleck, der in der oberen Hälfte gelbe und in der unteren Hälfte blaue Fluoreszenz im UV-Licht zeigt. Die chromatographische Trennung der beiden Anteile ist mühsam, und es zeigt sich, daß der gelb fluoreszierende Stoff unbeständig ist und sich von selbst in den blau fluoreszierenden umwandelt. Es lassen sich schließlich 470mg (20% d.Th.) der DC-einheitlichen, stabilen Substanz isolieren. Die hellgelben Kristalle schmelzen, aus Petroläther/Benzol kristallisiert, bei 198-199°C.

NMR(CCl₄): Abb.28, S.48.- MS: m/e=342(100%,M⁺), 341(58%,M⁺-H), 327(35%), 326(55%).

C₂₇H₁₈ (342,4) Ber C 94,70 H 5,30
 Gef C 94,41 H 5,58

Spiro[1,2,3,4-tetrahydro-fluoren-9.3'-indazol] (39)

1,1g (5,5 mMol) Tetrahydro-diazofluoren(!0) werden in 50ml 1,2-Dichloräthan gelöst und in einem 250ml-Vierhalskolben mit KPG-Rührer und Rückflußkühler gegeben. Zu der siedenden Lösung läßt man 0,75g (5,5 mMol) Anthranilsäure, gelöst in 50ml Dioxan, und 0,7g (6 mMol) Isoamylnitrit in 50ml 1,2-Dichloräthan gleichmäßig zutropfen. Nach Ende der Reaktion werden die Lösungsmittel abgezogen, und der Rückstand wird zur Reinigung in Benzol an Kieselgel chromatographiert. Man erhält 1g (65% d.Th.) der Spiroverbindung, die aus Benzol/Petroläther in fast farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 124°C kristallisieren.

UV(n-Hexan); λ_{max}(lge): 212(4,47), 220(4,52p), 250(4,11s), 265(4,05), 275(3,91s), 295(3,21s).- NMR(CCl₄): Abb.29, S.50.- MS: m/e=272(20%,M⁺), 244(100%,M⁺-N₂).

$C_{19}H_{16}N_2$ (272,4) Ber C 83,79 H 5,92 N 10,29
 Gef C 83,36 H 6,15 N 10,26

Spiro[benzo(a)fluoren-11.3'-indazol] (40)

11g (45 mMol) Diazo-benzofluoren(11) werden in einem 500ml Vierhalskolben mit RFG-Rührer und Rückflußkühler in 150ml 1,2-Dichloräthan gelöst. Zur siedenden Lösung tropft man eine Lösung von 6,2g (45 mMol) Anthranilsäure in 150ml Dioxan sowie eine Lösung von 5,9g (60 mMol) Isoamylnitrit in 100ml 1,2-Dichloräthan. Wenn die Gasentwicklung beendet ist, wird zur Trockene gebracht und nach dem Digerieren mit Wasser in wenig Benzol aufgenommen. Die in der Kälte ausfallende kristalline Spiroverbindung wird abgesaugt und gewaschen. Man erhält als Rohprodukt 9,5g (65% d.Th.). Zur Reinigung wird in Benzol an Kieselgel chromatographiert. Aus Benzol kristallisiert die reine Substanz in Form leicht grauer Kristalle vom Schmp. 192-193°C (Zersetzung). NMR(CDCl₃): Abb.30, S.51. - MS: m/e=318(13%,M⁺), 190(45%,M⁺-N₂).

$C_{23}H_{14}N_2$ (318,4) Ber C 86,77 H 4,43 N 8,80
 Gef C 86,55 H 4,48 N 8,65

Spiro[dibenzo(cg)fluoren-7.3'-indazol] (41)

1,88g (6,5 mMol) Diazo-dibenzofluoren(13) werden mit 0,89g (6,5 mMol) Anthranilsäure und 0,9g (7,7 mMol) Isoamylnitrit langsam in der üblichen Weise umgesetzt. Wenn die Diazokomponente im PC nicht mehr zu erkennen ist, wird das Reaktionsgemisch aufgearbeitet. Nach der Chromatographie in Benzol, die 1,7g (71% d.Th.) der Spiroverbindung liefert, kristallisiert man aus Benzol/Petroläther um: hellgelbe, glänzende Kristalle vom Schmp. 192-193°C (Zersetzung). Ein Gemisch von 40 und 41 (zufällig gleicher Schmp.) zeigt eine deutliche Schmelzpunktsdepression.

NMR(CDCl₃): Abb.31, S.51. - MS: m/e=368(20%,M⁺), 340(100%,M⁺-N₂).

$C_{27}H_{16}N_2$ (368,4) Ber C 88,01 H 4,37 N 7,60
 Gef C 87,60 H 4,58 N 7,66

2H-Cyclopenta[jk]fluoren (3b)

a) Thermolyse im Kugelrohr:

0,3g Spiro[indazol-3.1'-inden] werden in ein Kugelrohr gegeben. Unter ständigem Drehen des Rohres wird bei ca. 10 Torr (Wasserstrahlpumpe) schnell auf 200 bis 220°C erwärmt. Nach kurzer Zeit sind deutliche Zersetzungerscheinungen (Dämpfe, Druckanstieg) zu beobachten, und es destillieren 0,16g eines fast farblosen Thermolyseprodukts über. Nach dem NMR-Spektrum enthält es 90% **3b**. Nach Chromatographie in Benzol/Petroläther 1:9 an mit 10% Wasser desaktiviertem Kieselgel (kurze Säule) wird der Rückstand des fast farblosen Eluats aus n-Pentan umkristallisiert: 0,11g (42% d.Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 74-75°C. Bei größeren Ansätzen sinkt die Ausbeute etwa auf die Hälfte.

b) Thermolyse in Lösung:

1g Spiroindazol wird unter Argon zu 35ml siedendem 1,2-Dichlorbenzol gegeben. Nach 10 Min. Kochen unter Rückfluß wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird mit Benzol/Petroläther 1:1 digeriert, wobei 350mg braune Kristalle(42) anfallen, die abgesaugt werden. Das Filtrat liefert nach Chromatographie in Petroläther an Kieselgel als Komponente mit höchstem R_F -Wert 230mg eines Rohprodukts, aus dem durch Umkristallisieren aus Pentan 70mg (8% d.Th.) reines **3b** kristallisieren.

UV(n-Hexan): Tab.6, S.58 und Abb.33, S.59. - UV/VIS(DMSO/Äthanol/ NaOC_2H_5): Abb. 33, S.59. - IR(CCl_4): 2885, 2765 (CH_2), 1650 ($\text{C}=\text{C}$), 768, 740cm^{-1} (1,2,3- und 1,2-substituiertes Phenyl). - NMR(CCl_4): Abb.34, S.60. - MS: $m/e=190(100\%, \text{M}^+)$, $189(68\%, \text{M}^+-\text{H})$, $163(7\%, \text{M}^+-\text{H}-\text{C}_2\text{H}_5)$, 137 , $113(3\%, \text{M}^+-\text{H}-2 \text{ bzw. } 3 \text{ C}_2\text{H}_5)$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}$ (190,3) Ber C 94,70 H 5,30

Gef C 94,33 H 5,45

Röntgenstrukturanalyse des 2H-cyclopenta[jk]fluorens

Die Intensitäten von 1285 unabhängigen Reflexen in einem θ -Bereich $2,4^\circ \leq \theta \leq 22,5^\circ$ wurden auf einem Siemens-Vierkreisdiffraktometer mit Zr-gefilterter Mo- K_α -Strahlung nach der Fünfwertmethode gemessen. Da sich **3b** an der Luft langsam zersetzt, wurde der untersuchte Kristall zur Messung in eine Glaskapillare eingeschlossen.

Dadurch wurde das Verhältnis Reflex/Untergrund, das wegen der geringen Kristallgröße (ca. $0,1 \times 0,1 \times 0,5$ mm) ohnehin schon ungünstig war, noch weiter herabgesetzt. So konnten schließlich nur 661 Reflexe, deren Intensität größer als der doppelte statistische Fehler war, als beobachtet eingestuft werden. Allerdings blieb das Reflexvermögen konstant. Die nach je 40 Reflexen durchgeführte Überprüfung zweier Referenzsignale zeigte keine signifikante Intensitätsänderung. Bei der Lösung des Phasenproblems (mit direkten Methoden) genügten die drei Nullpunktreflexe zur Bestimmung der Struktur. Die Atomparameter wurden mit Kleinste-Quadrate-Methoden verfeinert, wobei für Kohlenstoff anisotrope, für die aus Differenzsynthesen bestimmten Wasserstoffatome isotrope Temperaturfaktoren verwendet wurden. Nach Konvergenz aller Parameter ergab sich $R=0,07$.

Bestimmung des pK-Wertes von 2H-Cyclopenta[jk]fluoren

In einem Gemisch aus 50ml DMSO und 1ml 1M äthanolischer C_2H_5ONa -Lösung, die den H_L-Wert 16,61 besitzt (bestimmt mit Malodinitril) werden 4,81mg ($50,6 \cdot 10^{-5}$ Mol/l) 2H-Cyclopenta[jk]fluoren gelöst. Bei 500nm wird die Extinktion des teilweise gebildeten Carbanions gemessen: $E=0,35$ bei $d=0,5$ cm. Mit dem molaren Extinktionskoeffizienten des Anions $\epsilon=3797$ folgt daraus die Anionkonzentration $c_A^- = 18,44 \cdot 10^{-5}$ Mol/l. Das Verhältnis $c_{\text{Saure}}/c_{\text{Base}}$ beträgt somit 1,74. Es ergibt sich also für die Acidität: $pK_a=16,61 + \lg 1,74 = 16,85$. Bei einer zweiten Einwaage folgte aus der Extinktion ein Säure-Base-Konzentrationsverhältnis von 1,73 und damit ebenfalls $pK_a=16,85$.

1-Phenyl-1-[3-phenyl-indenyl-(1)]-inden (43)

3g Spiro[indazol-3.1'-inden] werden in 300ml Tetrahydrofuran gelöst und in einer Umlaufapparatur bei 10°C mit einer Hg-Hochdrucklampe mit Quarzmantel bestrahlt. Die Lösung färbt sich unter Stickstoffentwicklung gelb. Nach sechs Std. sind 55% der berechneten Stickstoffmenge entstanden, und die Reaktion ist beendet. Man dampft ein und chromatographiert den Rückstand in Petroläther/Benzol 7:3 an Kieselgel. Die aufgebrauchte Zone färbt

sich sofort violett. Zuerst wird eine hellgelbe Kohlenwasserstoff-Mischfraktion isoliert. (1,3g, 50% d.Th.), aus welcher sich als Hauptkomponente durch fraktionierte Kristallisation **43** in farblosen Kristallen vom Schmp. 165-167°C isolieren läßt.

UV(Dioxan): Abb.37, S.64. - UV/VIS(DMSO/Athanol/ C_2H_5ONa): Abb.37, S.64. - NMR($CDCl_3$): Abb.36, S.64. - MS: $m/e=382(1\%, M^+)$, 191(100%, $M^+/2$), 189(45%), 165(33%).

$C_{30}H_{22}$ (382,6) Ber C 94,20 H 5,80
 Gef C 94,32 H 5,98

3-Phenyl-1-(spiro[indazolium-3.1'-inden]-2-yl)-indenid (44)

Nach der Elution des **43** enthaltenden Kohlenwasserstoffgemischs folgt die violett gefärbte Komponente, die nach dem Abziehen des Lösungsmittels aus Petroläther umkristallisiert wird. Es fallen 100mg (3,6% d.Th.) feine, schwarzviolette Kristalle an, die bei 200°C unter Zersetzung schmelzen.

UV/VIS(CH_2Cl_2): Abb.38, S.66. - IR(KBr): Abb.40, S.65. - NMR(CCl_4): Abb.39, S.65. - MS(Hochauflösung): $m/e=408,1665(47\%, M^+$, ber. 408,1662), 380(91%, M^+-N_2), 303(36%, $M^+-N_2-C_6H_5$), 218(18%, $M^+-C_{15}H_{10}$), 204(100%, $M^+/2$), 190(51%, $M^+-C_{15}H_{10}-N_2$), 189(68%, $M^+-C_{15}H_{11}-N_2$).

$C_{30}H_{20}N_2$ (408,5) Ber C 88,21 H 4,93 N 6,86
 Gef C 87,80 H 5,20 N 6,70

Perchlorat des N-Ylids 44 (45)

100mg des Ylids werden in 5ml Benzol gelöst und unter Rühren mit 0,5ml 75%iger Perchlorsäure versetzt. Die tiefviolette Farbe schlägt nach rot um. Nach 15 Min. wird durch eine Fritte abgesaugt, mit absolutem Eisessig gewaschen und über Kaliumhydroxid getrocknet: feine, rote Kristalle vom Schmp. 223°C (Zersetzung) in quantitativer Ausbeute. In wässrigen Lösungsmitteln geht langsam, in Gegenwart von Basen schnell in das Ylid **44** über.

UV/VIS(absol. CH_2Cl_2): $\lambda_{max}(lg\epsilon)=475nm(4,03)$.

$C_{30}H_{21}N_2ClO_4$ (508,9) Ber C 70,97 H 4,16 N 5,50
 Gef C 70,93 H 4,26 N 5,05

Reduktionsprodukt des N-Ylids (46)

50mg des N-Ylids werden mit einem Überschuß von Natriumdithionit in wässrigem Athanol gekocht. Die Farbe hellt sich auf. Nach einigen Stdn., wenn alles Ylid gelöst ist und die violette Farbe völlig verschwunden ist, wird ausgeäthert. Nach Aufarbeitung wird in Benzol/Petroläther 1:1 an Kieselgel chromatographiert, wobei vor einem kleinen Rest des N-Ylids eine einheitliche, gelbe Komponente eluiert wird. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Aufnehmen in 1ml Petroläther bilden sich in der Kälte ca. 10mg (20% d.Th.) orangefarbener Kristalldrusen vom Schmp. 78-79°C. UV(Athanol): $\lambda_{\max}=425\text{nm.}$ - MS(Hochauflösung): $m/e=410,1704(38\%, M^+, \text{ber. } 410,1776)$, $409(13,6\%, M^+-H)$, $394(7,6\%, M^+-NH_2)$, $382(13,6\%, M^+-2N_2)$, $205(100\%, M^+/2)$, $204(98\%, M^+/2-H)$.

$C_{30}H_{22}N_2$ (410,5)	Ber	C 87,77	H 5,40	N 6,82
	Gef	C 87,36	H 5,96	N 6,60

13bH-Benzo[a]indeno[1,2,3-jk]fluoren (6)

2g Spiro-benzofluoren-indazol(40) werden unter Argon in 100ml siedendes 1,2-Dichlorbenzol gegeben. Nachdem man 20 Min. zum Sieden erhitzt hat, wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert, alsdann der Rückstand einige Male in Benzol aufgenommen und möglichst wieder zur Trockene gebracht. Es verbleibt trotzdem noch 1,2-Dichlorbenzol bei der Substanz. Das DC zeigt in Petroläther/Benzol 7:3 als schnellste Komponente eine im UV-Licht blau fluoreszierende Substanz, die ein rotes Anion bildet. Sie wird chromatographisch abgetrennt. Aus Petroläther erhält man 40mg (2,2% d.Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 120°C. UV(n-Hexan): Abb.42, S.68. - UV/VIS(DMSO/Athanol/ C_2H_5ONa): Abb.42, S.68 - NMR($CDCl_3$): Abb.41, S.68. - MS(Hochauflösung): $m/e=290,1000(80\%, M^+, \text{ber. } 290,1794)$, $289(75\%, M^+-H)$.

$C_{23}H_{14}$ (290,4)	Ber	C 95,14	H 4,86
	Gef	C 94,12	H 5,02

2,2a,3,4,5,5a,9b,9c-Octahydro-1H-cyclopenta[jk]fluoren (47)
 1g 2H-Cyclopenta[jk]fluoren(3b) wird in 150ml Dioxan mit 3g 5%igem Pd/BaSO₄ bei Raumtemperatur und Normaldruck hydriert. In 90 Min. werden vier Moläquivalente Wasserstoff aufgenommen. Nach Aufarbeitung werden aus n-Pentan bei -30°C 730mg (73% d.Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 14-15°C erhalten.

UV(n-Hexan): $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 274(3,27), 267(3,16), 261(2,98), 218nm (4,92). - NMR(CCl₄): Abb.43, S.70. - MS: m/e=198(M⁺).

C₁₅H₁₈ (198,3) Ber C 90,85 H 9,15
 Gef C 90,44 H 9,22

1,9b-Dihydro-2H-cyclopenta[jk]fluoren⁷³⁾ (48)

a) Reduktion von 3b mit Lithiumalanat:

Zu 2g (53 mMol) Lithiumalanat in 200ml absol. Äther werden in Argon-Atmosphäre unter Rühren 4,1g (21,6 mMol) 3b in 50ml absol. Äther eingetropft (Verfärbung nach gelbgrün). Es wird drei Stdn. zum Sieden erhitzt. Dann wird vorsichtig mit Eis und verdünnter Schwefelsäure hydrolysiert und aufgearbeitet. Das erhaltene Öl wird in Petroläther/Benzol 9:1 an Kieselgel chromatographiert. Als erste Fraktion werden 2g (50% d.Th.) 48 vom Schmp. 52°C (aus n-Pentan, Lit.⁷³⁾: 44-45°C) eluiert. Das nicht hydrierte 3b erleidet auf dem nicht desaktiviertem Kieselgel irreversible Veränderungen und bleibt auf der Säule.

b) Thermolyse von Spiro[indan-1,3'-indazo](49):

0,3g 49 werden in ein Kugelrohr eingebracht und durch vorsichtiges Erwärmen mit fächelnder Flamme bei 30 Torr thermolysiert. Das Destillat wird in Benzol über eine kurze Säule mit Kieselgel filtriert. Aus der Kohlenwasserstofffraktion (0,19g) läßt sich ein Teil der zu 70% enthaltenen Dihydroverbindung durch Kristallisation aus Pentan abtrennen (50mg, 19% d.Th.). Das ebenfalls gebildete 3-Phenylinden bleibt in der Mutterlauge.

NMR(CCl₄): Abb.47, S.75 (Aliphatenbereich), δ -Werte und Kopplungskonstanten: Tab.7, S.76.

Spiro[indan-1.3'-indazol] (49)

8g **34** werden in 300ml Dioxan mit 2g Pd/BaSO₄ bis zum Ende der H₂-Aufnahme hydriert. Es sind dann (nach ca. einer Std.) 910ml (ein Moläquivalent) aufgenommen worden. Die grünstichige Lösung wird filtriert und zur Trockene gebracht. Der Rückstand wird in Benzol gelöst und über eine kurze Kieselgel-Säule filtriert. Nach Eindampfen des Eluats und Umkristallisieren aus Athanol erhält man 7,2g (90% d.Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 107-109°C.

NMR(Aceton-d₆): Abb.44, S.71. - MS: m/e=220(1%, M⁺), 192(100%, M⁺-N₂), 191(78%, M⁺-N₂-H), 165(26%, M⁺-N₂-H-C₂H₂).

C₁₅H₁₂N₂ (220,3) Ber C 81,79 H 5,49 N 12,72

Gef C 81,53 H 5,39 N 13,04

Umsetzung der Dihydroverbindung **48** mit N-Bromsuccinimid¹⁶⁾

1,12g (58 mMol) **48** und 1,03g (58 mMol) N-Bromsuccinimid werden in 10ml absol. Tetrachlorkohlenstoff 30 Min. gekocht (HBr-Entwicklung; diese und alle folgenden Operationen unter Argon). Nach dem Abkühlen wird filtriert, das Lösungsmittel bei Raumtemperatur abgezogen und das NMR-Spektrum aufgenommen. Es zeigt neben **3b** (ca. 40%) eine zweite Verbindung (**50**, ca. 60%) an, die durch fraktionierte Tieftemperatur-Kristallisation aus n-Pentan in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 94°C in ca. 15%iger Ausbeute isoliert wird. Die Substanz ist äußerst luftempfindlich und zersetzt sich bei Raumtemperatur rasch, so daß keine korrekte Elementaranalyse erhalten wurde.

NMR(CCl₄): Abb.45, S.73. - MS: m/e=269, 271(4%, M⁺), 189(100%, M⁺-HBr).

9b-Methyl-1,2-dihydro-9bH-cyclopenta[jk]fluoren (**51**)

0,95g (5 mMol) **48** werden in 200ml absol. Benzol mit 2,5ml einer 2N Butyllithium-Lösung (in n-Hexan) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 30 Min. zum Sieden erhitzt (Rotfärbung, die Li-Verbindung fällt teilweise aus). Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 5ml Methyljodid in 10ml absol. Benzol rasch zugetropft, wobei sich das Reaktionsgemisch entfärbt. Das nach dem Aufarbei-

ten verbleibende Rohprodukt stellt nach dem NMR-Spektrum ein Gemisch von **48** und **51** dar. Zur vollständigen Methylierung wird der Prozess noch 3 bis 4 mal wiederholt. Das dann erhaltene Produkt wird in Benzol über eine kurze Kieselgel-Säule chromatographiert. Die Kohlenwasserstofffraktion wird anschließend in einem Kugelrohr i. Vak. destilliert: 800mg (78% d.Th.) vom Schmp. 39-45°C. Eine durch fraktionierte Kugelrohrdestillation erhaltene Analysenprobe zeigt den Schmp. 45-46°C.

NMR(CCl₄): Abb.49, S.78, $J_{H-2c/H-2t}=15$, $J_{H-1c/H-1t}=J_{H-1t/H-2c}=11$, $J_{H-1t/H-2t}=7$, $J_{H-1c/H-2c}=5\text{Hz}$ (cis/trans relativ zu CH₃). - MS: m/e=206(50%, M⁺), 191(100%, M⁺-CH₃).

C ₁₆ H ₁₄ (206,3)	Ber	C 93,16	H 6,84
	Gef	C 93,19	H 7,19

cis-2-Brom-9b-methyl-1,2-dihydro-9bH-cyclopenta[jk]fluoren (52)

1g (4,8 mMol) **51** in 5ml absol. Tetrachlorkohlenstoff wird mit 0,9g (5 mMol) N-Bromsuccinimid und einigen mg Azoisobuttersäurenitril versetzt. Nach 30 Min. Kochen wird abgekühlt, filtriert und i.Vak. zur Trockene eingengt. Aus n-Pentan kristallisieren 500mg (37% d.Th.) **52** vom Schmp. 117°C.

NMR(CCl₄): Abb.48, S.78, $J_{H-1c/H-1t}=13,6$, $J_{H-1t/H-2t}=5,9\text{Hz}$ (cis/trans relativ zu CH₃). - MS: m/e=284, 286(21%, M⁺), 205(100%, M⁺-Br), 190(30%, M⁺-Br-CH₃), 189(36%, M⁺-HBr-CH₃), 178(10%, M⁺-HBr-C₂H₂).

C ₁₆ H ₁₃ Br (258,2)	Ber	C 67,39	H 4,59	Br 28,02
	Gef	C 67,33	H 4,92	Br 28,24

9b-Methyl-9bH-cyclopenta[jk]fluoren (53)

In eine Lösung von 400mg **52** in 5ml absol. Methanol wird trockenes Trimethylamin eingeleitet. Nach einer Std. wird das Methanol fast vollständig abgedampft und der Rückstand mit 2ml absol. Essigester versetzt. Beim Abkühlen kristallisieren 300mg (62% d.Th.) farblose Kristalle des quaternären Ammoniumbromids. Nach Lösen des Salzes in 5,5ml Methanol/Wasser 1:10 wird mit ca. 1g frisch gefälltem Silberoxid versetzt. Nach einstündigem Schütteln wird filtriert, der Filterkuchen mit 5ml Wasser gewaschen und die Lö-

sung i.Vak. zur Trockene gebracht. Der Rückstand wird zusammen mit einem Plätzchen Kaliumhydroxid im Kugelrohr im Hochvakuum auf 200°C erhitzt. Nach 15 Min. wird abgekühlt und der gesamte Inhalt des Kugelrohrs mit Benzol aufgenommen. Der Rückstand der benzolischen Phase wird in Petroläther/Benzol 7:3 an Kieselgel chromatographiert. Die zuerst eluierte Kohlenwasserstofffraktion liefert aus n-Pentan 65mg (23% d.Th.) farblose Kristalldrüsen vom Schmp. 53°C.

UV(n-Hexan): Tab.8, S.77 und Abb.33, S.59. - NMR(CCl₄): Abb.50, S.79 (Aromatenbereich), Methylsignal bei $\delta=1,47$. - MS: m/e=204 (100%, M⁺), 189(62%, M⁺-CH₃), 163(11%, M⁺-CH₃-C₂H₂).

C₁₆H₁₂ (204,3) Ber C 94,08 H 5,92
Gef C 93,69 H 6,01

Diels-Alder-Addukt aus 53 und Maleinsäureanhydrid (57)

10mg 53 und 5mg Maleinsäureanhydrid werden durch Erwärmen in 10ml Xylol gelöst. Nach einer Std. Sieden am Rückfluß zeigt das DC in Benzol eine neue Komponente mit kleinem R_F-Wert. Nach dem Abdestillieren des Xylols i.Vak. wird der Rückstand in Benzol an Kieselgel chromatographiert. Hierbei zersetzt sich allerdings die Verbindung teilweise. Von der kleinen, unreinen Substanzprobe wurde nur ein Massenspektrum aufgenommen.

MS: m/e=302(50%, M⁺), 203(45%, M⁺-Mal.anhyd.-H), 202(100%, M⁺-Mal.anhyd.-H₂), 187(50%, M⁺-Mal.anhyd.-H₂-CH₃).

Methylierung von 2H-Cyclopenta[jk]fluoren

a) 0,5g 3b werden zusammen mit 5g fein pulverisiertem Bariumoxid, 0,2g Bariumhydroxid·10H₂O und 5ml Methyljodid in 50ml Dimethylformamid 20 Stdn. unter Inertgas gerührt. Nach Versetzen mit 150ml Chloroform wird filtriert, die organische Phase mit Natriumthiosulfat und Wasser gewaschen und aufgearbeitet. Das erhaltene Rohprodukt (0,5g), welches in alkalischem Dimethylsulfoxid kein Carbanion mehr liefert, wird in Petroläther an Kieselgel chromatographiert. Die DC-einheitlich erscheinende Kohlenwasserstofffraktion (245mg, 46% d.Ph.) enthält nach dem NMR-Spektrum neben 53 (70%) zwei weitere Methylierungsprodukte (30%), wahrscheinlich

2,9b-Dimethyl-9bH-cyclopenta [jk] fluoren (54) und 2,2-Dimethyl-2H-cyclopenta [jk] fluoren (55), die sich im NMR-Spektrum durch die Methylsignale bei $\delta=1,44$ und $1,39$ zu erkennen geben.

b) 0,95g (5 mMol) **3b** in 40ml absol. Äther/Tetrahydrofuran 1:1 werden unter Argon mit 6ml einer 1,1N äther. Lösung von Phenyllithium versetzt und durch kurzes Kochen in die Lithiumverbindung überführt. Nach dem Abkühlen wird die rote Lösung mit 1,2ml Methyljodid versetzt (Entfärbung). Nach Zusatz von einigen Tropfen Eisessig wird aufgearbeitet. Das Rohprodukt (1,1g) wird in Petroläther/Benzol 7:3 an Kieselgel chromatographiert. Die zuerst eluierte Kohlenwasserstofffraktion (200mg, 19% d.Th.) wird mehrfach mit Tetrachlorkohlenstoff abgedampft und sodann NMR-spektroskopisch untersucht. Die Zusammensetzung konnte, abgesehen von einer kleinen Verunreinigung, durch selektive Entkopplung eindeutig bestimmt werden. Zu 10% ist **3b** enthalten, ferner 50% 9b-Methyl-9bH-cyclopenta [jk] fluoren (53) und 40% 2-Methyl-2H-cyclopenta [jk] fluoren (56). Eine weitere chromatographische Auftrennung war nicht möglich. Die 2-Methylverbindung ist außerhalb des Aromatenbereichs durch folgende NMR-Signale charakterisiert (NMR-Spektrum: Abb.51, S.60): $\delta=6,37$ (1H, d, J=1,8Hz, H-1), $4,08$ (1H, dq, J=1,8 bzw. 7,6Hz, H-2), $1,35$ (3H, d, J=7,6Hz, CH₃).

Als Hauptsatz substanz wird anschließend eine weitere Komponente eluiert, die feine, farblose Kristalle bildet, bei 245°C schmilzt und die Molmasse 394 hat.

2-Benzyliden-2H-cyclopenta [jk] fluoren (58)

In 20ml Äthanol werden 2g Natrium und 0,95g (5 mMol) **3b** gelöst. Zu der warmen Lösung gibt man unter Rühren 0,53g (5 mMol) Benzaldehyd. Der ausgefallene, braungelbe Feststoff wird abgesaugt und zur Reinigung in Benzol an Kieselgel chromatographiert. Man erhält 950mg (68% d.Th.) hellgelbes, zähflüssiges Öl, das zwar DC-einheitlich ist, aber auch nach Kugelrohr-Destillation im Hochvakuum (Sdp. 0,001-220°C) nicht durchkristallisiert.

UV(n-Hexan): Abb.53, S.83. - NMR(CCl₄): Abb.52, S.83. - MS: m/e =278(M⁺).

C₂₂H₁₄ (278,3) Ber C 94,93 H 5,07
Gef C 94,65 H 5,33

2-[3-Dimethylaminopropenyliden]-2H-cyclopenta[jk]fluoren (59)

0,57g (3 mMol) **3b** und 0,73g (3,7 mMol) 3-Dimethylamino-propenyliden-dimethylammonium-perchlorat werden in 3ml absol. Pyridin gelöst und in der Wärme mit 3ml 3N Natriummethylat-Lösung versetzt und abgesaugt: 0,6g (74% d.Th.) rote Kristalle vom Schmp. 168°C (aus Aceton).

MS: m/e=271(M⁺).

C ₂₀ H ₁₇ N (271,4)	Ber	C 88,52	H 6,31	N 5,16
	Gef	C 88,39	H 6,49	N 5,45

2-[Fluoren-9yl-methylen]-2H-cyclopenta[jk]fluoren (60)

0,5g (2,6 mMol) **3b** und 675mg (2,6 mMol) 9-Brommethylenfluoren in 150ml absol. Dimethylsulfoxid werden in einem Phunberg-Rohr unter Argon langsam mit 6ml 1N Kalilauge versetzt. Die Lösung färbt sich blauviolett. Es wird 30 Min. geschüttelt, mit 3ml Eisessig entfärbt, auf 500ml Eis/Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt wird mit Petroläther/Benzol 7:3 extrahiert, wobei nur ein Teil in Lösung geht. Die erhaltene Lösung wird eingeeengt und im gleichen Lösungsmittelgemisch an Kieselgel chromatographiert. Die zuerst eluierte, DC-einheitliche, hellgelbe Kohlenwasserstofffraktion (200mg) liefert nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther 50mg (5% d.Th.) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 230°C.

UV Dioxan): Abb.56, S.87. - VIS(DMSO/Athanol/C₂H₅ONa): Abb.57, S.87.
 - NMR(CDCl₃): Abb.54, S.85. - MS(Hochauflösung): m/e=366,1385(21%, M⁺, ber. 366,1404), 365(100%, M⁺-H), 364(97%, M⁺-H₂).

C ₂₉ H ₁₈ (366,5)	Ber	C 95,05	H 4,95
	Gef	C 94,75	H 5,22

2-[Fluorenyliden-(9)-methyl]-2H-cyclopenta[jk]fluoren (61)

0,95g (5 mMol) **3b** werden in 20ml absol. Benzol gelöst. Unter Argon gibt man 4,5ml 1,1N ätherische Phenyllithium-Lösung dazu und kocht auf, wobei sich die farbige Lithiumverbindung bildet. Nach Zugabe von 1,28g (5 mMol) 9-Brommethylenfluoren wird noch 90 Min. gekocht und die tiefrote Lösung sodann bis zur Entfärbung mit Eis-

essig versetzt. Nach dem Aufarbeiten wird in Petroläther/Benzol 7:3 an Kieselgel chromatographiert. Die Kohlenwasserstofffraktion, die ein blaues Carbanion liefert, wird eingedampft und der Rückstand (100mg, 5% d.Th.) aus Benzol/Petroläther mehrfach umkristallisiert: hellgelbe Kristalle, die zwischen 188 und 195°C schmelzen und noch ca. 25% des anderen Isomeren **60** enthalten.
NMR(CDCl₃): Abb.55, S.85. - MS: m/e=366(M⁺).

C₂₉H₁₈ (366,5) Ber C 95,05 H 4,95
 Gef C 94,68 H 5,15

2-n-Butyl-9b-[fluorenyliden-(9)-methyl]-9bH-1,2-dihydro-cyclopenta[jk]fluoren (**62**)

1,9g (10 mMol) **3b** werden in 90ml absol. Benzol und 30ml absol. Tetrahydrofuran gelöst und unter Argon mit 7ml 1,43N Butyllithium-Lösung (n-Hexan) versetzt. Nach 30 Min. Kochen werden 2,57g (10 mMol) 9-Brommethylenfluoren zugegeben. Nachdem man weitere 30 Min. am Sieden gehalten hat, wird mit Eisessig entfärbt. Nach Aufarbeitung wird der Rückstand in Petroläther/Benzol 9:1 an Kieselgel chromatographiert. Die Hauptfraktion wird vor dem gelben, aciden Isomerengemisch eluiert. Sie liefert aus Petroläther/Benzol 810mg (19% d.Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 156°C. Die Substanz färbt sich am Licht langsam rötlich.

NMR(CCl₄): Abb.58, S.89. - MS: m/e=424(17%, M⁺), 367(10%, M⁺-C₄H₉).

C₃₃H₂₈ (424,6) Ber C 93,35 H 6,65
 Gef C 93,50 H 7,03

1-Formyl-fluorenon-(9)⁷⁴ (**63**)

95mg 2H-Cyclopenta[jk]fluoren werden in 20ml siedendem Eisessig gelöst. Man versetzt unter Rühren mit festem Kaliumdichromat, bis neben der grünen Farbe ein orangefarbener Ton (vom Dichromat-Überschuß) bestehen bleibt. Man gießt in Wasser und extrahiert mit Äther. Nach Neutralwaschen der organischen Phase wird der Rückstand in Petroläther/Benzol 7:3 an Kieselgel chromatographiert. Die DC-einheitliche, gelbe Fraktion liefert aus Benzol 20mg (19% d.Th.) gelbe Kristalle vom Schmp. 193-194°C.

IR(KBr): 1695cm^{-1} (CO). - NMR(CDCl_3): $\delta=11,09$ (1H,s,CHO), 7,10-8,00 (7H,m,aromat.H). - MS: $m/e=208$ (57%, M^+), 180(100%, M^+-CO), 152(44%, M^+-2CO), 151(29%, $\text{M}^+-\text{CO}-\text{CHO}$).

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$ (208,2) Ber C 80,76 n 3,87
Gef C 80,95 H 3,89

2,2-Dideutero-2H-cyclopenta[jk]fluoren (64)

0,5g 2H-Cyclopenta[jk]fluoren werden in 10ml Benzol und 10ml Mono-deutero-Methanol gelöst. Dazu werden unter Argon fünf Tropfen Triäthylamin gegeben. Man läßt zwei Tage im Dunkeln stehen und filtriert nach dem Abziehen der Lösungsmittel in Petroläther/Benzol 9:1 über eine kurze Säule mit 10%ig desaktiviertem Kieselgel. Die farblose Kohlenwasserstofffraktion (400mg, 80% d.Th.) kristallisiert aus Pentan in farblosen Nadeln vom Schmp. 65°C und enthält noch etwa 20% undeuterte Verbindung (NMR-Spektrum: Abb.59, S.89).

5. Zusammenfassung

1. Die Synthese einiger neuer, als Ausgangsverbindungen zur Darstellung verschiedener Cyclopent[cd]inden-Abkömmlinge geeigneter Diazoverbindungen wird beschrieben. 1-Diazoinden(9) wurde durch Diazogruppenübertragung aus Inden erstmals in reiner Form dargestellt, die übrigen Diazoverbindungen(10, 11, 13) durch Dehydrierung der entsprechenden Hydrazone.

2. Die Photolyse von 1-Diazoinden in Benzol führte zu dem bisher unbekannten Spiro[inden-1.7'-norcaradien] (24), das NMR-spektroskopisch und röntgenographisch untersucht wurde. Nach dem NMR-Spektrum steht das Norcaradien in Lösung in einem schnellen, reversiblen Gleichgewicht mit dem valenzisomeren Spiro[cycloheptatrien-7.1'-inden]. Aus der Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren geht hervor, daß die Norcaradien-Form die energieärmere Form ist. Dementsprechend liegt, wie das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse zeigt, im festen Zustand das reine Spiro-norcaradien vor, und zwar in der "trans"-Form 26A₁.

3. Die Thermolyse von Diazoinden in Gegenwart von Alkenen führte zu einer Reihe neuer Spirocyclopropane(27). Im Falle der Addition an monosubstituierte Alkene ergaben sich - mit einer Ausnahme - Diastereomerengemische. In einigen Fällen wurden die Diastereomere ohne Isolierung der Komponenten der syn- oder anti-Reihe aufgrund der Ergebnisse von Untersuchungen mit NMR-Verschiebungsreagenzien zugeordnet.

Die Thermolyse von Diazoinden in Gegenwart aktivierter Alkine führte in Tetrahydrofuran zu 1H-Benz[g]indazolen(28, 29), in Benzol dagegen zu Spiro-pyrazoleninen(30, 31) sowie in einem Fall(32) zu einem Spirocyclopropan. Mit Acetylen selbst trat keine Reaktion ein.

4. Bei der Photolyse der Diazoverbindungen 11 und 13 in Benzol wurden nicht die erwarteten Norcaradiene isoliert, sondern umgelagerte Verbindungen(36, 38), deren Struktur nicht aufgeklärt werden konnte.

5. Die Umsetzung der Diazoverbindungen mit Dehydrobenzol lieferte in guter Ausbeute Spiroindazole(34, 39, 40, 41). Deren thermolytische Fragmentierung führte beim Spiro[indazol-3.1'-inden] (34) in Lösung nur in untergeordnetem Maße, ohne Lösungsmittel dagegen in guter Ausbeute zu 2H-Cyclopenta[jk]fluoren(3b), einem bislang noch unbekannten gespannten carbocyclischen Ring-system.
6. Die Röntgenstrukturanalyse des 2H-Cyclopenta[jk]fluorens ergab, daß das Molekül praktisch eben ist. Die Molekülspannung wird jedoch in starken Abweichungen der Bindungslängen und -winkel von den Normalwerten deutlich. Die Struktur der Verbindung wird unter dem Gesichtspunkt der Molekülspannung diskutiert.
7. Der pK_a -Wert von 2H-Cyclopenta[jk]fluoren wurde mit der H-Technik spektralphotometrisch bestimmt ($pK=16,85$).
8. Die Abweichungen des Molekülbaus bei 2H-Cyclopenta[jk]fluoren von der Idealgeometrie wirken sich auf das UV-Spektrum nicht aus, wie der Vergleich der UV-Daten mit denen entsprechender, ungespannter Systeme ergab.
9. Die Photolyse von Spiro[indazol-3.1'-inden] in Tetrahydrofuran lieferte ein Gemisch dimerer Phenylindenylyle, darunter 1-Phenyl-1-[3-phenyl-indenyl-(1)]-inden(43), dessen Struktur einwandfrei geklärt wurde. Daneben entsteht eine Verbindung, die bei der Chromatographie an Kieselgel in das stabile, permanganat-farbene Azomethinin 44 übergeht, dessen Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt wurde.
10. Die Thermolyse der anderen Spiroindazole(39, 40, 41) verlief unübersichtlich. Das Spiroindazol 40 führte mit sehr geringer Ausbeute zu dem Benzofluoraden 6. Versuche zur thermischen Umlagerung des Spirocyclopropens 32 in Cyclopent[ca]indene hatten nicht den erhofften Erfolg.
11. Die in der Molekülspannung und OH-Acidität begründete besondere Reaktivität des 2H-Cyclopenta[jk]fluorens wurde durch verschiedene Reaktionen bestätigt. Mit Pd-BaO_4 wurden vier Mole Wasserstoff aufgenommen, während durch Lithiumalanat nur die Fulven-Doppelbindung angegriffen wurde. Die so gebildete Dihydro-

verbindung(**48**) wurde außerdem durch Thermolyse des durch Hydrierung von **34** erhaltenen Dihydrospiroindazols **49** gewonnen.

Als CH-acide Verbindung ließ sich 2H-Cyclopenta[jk]fluoren mit Benzaldehyd(zu **58**), mit 9-Brommethylen-fluoren(zu **60** und **61**) und mit 3-Dimethylamino-propenyliden-dimethylammonium-perchlorat (zu **59**) kondensieren sowie mit Methyljodid alkylieren(zu **53**, **54**, **55**, **56**). Durch Deuteriumaustausch konnte das 2,2-Dideutero-2H-Cyclopenta[jk]fluoren(**64**) glatt gewonnen werden.

12. Bemühungen zur Synthese von 9bH-Cyclopenta[jk]fluoren(**3a**) führten nicht zum gewünschten Erfolg, was durch die viel höhere Gesamt- π -Elektronenenergie dieses Isomeren seine Erklärung findet. Das Ergebnis einer anderen Arbeitsgruppe - die Bildung von **3a** durch Bromierung und Dehydrobromierung der Dihydroverbindung **48** - konnte widerlegt werden, indem uns die Darstellung des 9b-Methyl-9bH-cyclopenta[jk]fluoren(**53**) - des ersten bekannten Abkömmlings des 9bH-Isomeren - über eine Reihe von Stufen gelang. **53** entstand auch bei der direkten Methylierung von **3b** unter verschiedenen Reaktionsbedingungen.

Im Gegensatz zu **3b** geht **53** die Diels-Alder-Addition mit Maleinsäureanhydrid ein und zeigt eine stärkere Abweichung seiner UV-Daten von denen entsprechender, ungespannter Systeme,

6. Literaturverzeichnis

- 1) D.J.CRAM, Fundamentals of Carbanion Chemistry, Academic Press, New York 1965, S.19
- 2) H.F.EBEL, Die Acidität der CH-Säuren, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1969
- 3) A.STREITWIESER JR., J.H.HAMMONS, Acidity of Hydrocarbons, in: Progress in Physical Organic Chemistry, Vol.3, S.41 (1965)
- 4) H.FISCHER, D.REWICKI, Acidic Hydrocarbons, in: Progress in Organic Chemistry, Vol.7, S.116 (1968)
- 5) A.STREITWIESER JR., Tetrahedron Lett. 6, 23 (1960)
- 6) A.STREITWIESER JR. und Mitarbeiter, J.Am.Chem.Soc. 87, 384 (1965)
- 7) R.KUHN, D.REWICKI, a) Justus Liebigs Ann.Chem. 704, 9 (1967)
- 8) R.KUHN, A.FISCHER, F.A.NEUGEBAUER und H.FISCHER, Justus Liebigs Ann.Chem. 654, 64 (1962)
- 9) R.KUHN, H.FISCHER, D.REWICKI und H.FISCHER, Justus Liebigs Ann.Chem. 689, 1 (1965)
- 10) R.KUHN, D.REWICKI, Angew.Chem. 79, 648 (1967)
- 11) D.REWICKI, Habilitationsschrift, S.62
- 12) H.RAPOPORT, G.SMOLINSKY, J.Am.Chem.Soc. 80, 2910 (1958)
- 13) G.BAUM, R.BERNARD und H.SHECHTER, J.Am.Chem.Soc. 89, 5307 (1967)
- 14) H.DIETRICH, D.BLADAUSKI, M.GROSSE, K.ROTH und D.REWICKI, Chem.Ber. 108, 1807 (1975)
- 15) P.EILBRACHT, K.HAFNER, Angew.Chem. 83, 802 (1971)
- 16) B.L.McDOWELL, H.RAPOPORT, J.Org.Chem. 37, 3261 (1972)
- 17) B.EISTERT, M.REGITZ, G.HECK und H.SCHWALL, Methoden zur Herstellung und Umwandlung von aliphatischen Diazoverbindungen, in: HOUBEN, WEIL, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968

- 18) O.DIMROTH, Justus Liebigs Ann.Chem. 373, 356 (1910)
- 19) M.REGITZ, A.LIEDHLEGENER, Tetrahedron 23, 2701 (1967)
- 20) W.von E.DOERING, C.H.de PUY, J,Am.Chem.Soc. 75, 5955 (1953)
- 21) T.CURTIUS, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 16, 2230 (1883)
- 22) W.R.BAMFORD, T.S.STEVENS, J.Chem.Soc. 1952, 4735
- 23) T.CURTIUS, L.PFLUG, J.Prakt.Chem. 44, 3197 (1891)
- 24) H.STAUDINGER, O.KUPFER, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 44, 3197 (1911)
- 25) A.SCHÖNBERG, W.J.AWAD und N.LATIF, J.Chem.Soc. 1951, 1368
- 26) CH.FUCHSCHERER, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin 1972
- 27) D.REWICKI, CH.FUCHSCHERER, Angew.Chem. 84, 31 (1972),
int. Edit. 11, 44 (1972)
- 28) T.WEIL, M.CAIS, J.Org.Chem. 28, 2472 (1963)
- 29) W.E.PARHAM, J.CZUBA, J.Org.Chem. 34, 1899 (1969)
- 30) E.BAMBLERGER, C.BURGLORF, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 23, 2439 (1890)
- 31) D.M.HALL, E.E.TURNER, J.Chem.Soc. 1955, 1242
- 32) R.H.MARTIN, J.Chem.Soc. 1941, 679
- 33) A.E.PSCHITSCHIBABIN, O.J.MGIDSON, J,Prakt.Chem. 90, 168
(1914)
- 34) A.WANSCHIED, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 59, 2092 (1926)
- 35) A.E.TSCHITSCHIBABIN, O.J.MAGIDSON, J.Russ.Phys.Chem.Soc.
46, 1395 (1914), ibido 58, 55 (1926)
- 36) H.DÜRR, Reactivity of Cycloalkenecarbenes, in: Topics in
Current Chemistry 40, 103 (1973)
- 37) H.DÜRR, Triplet-Intermediates from Diazo-Compounds, in:
Topics in Current Chemistry 55, 87 (1975)
- 38) R.GLEITER, R.HOFFMANN, J.Am.Chem.Soc. 90, 5457 (1968)
- 39) H.STAUDINGER, O.KUPFER, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 45, 501 (1912)
- 40) P.S.SKELL, R.C.WOODWORTH, J.Am.Chem.Soc. 78, 4496, 6427
(1956), ibido 81, 3383 (1959)
- 41) R.HOFFMANN, J.Am.Chem.Soc. 90, 1475 (1968)

- 42) M.J.S. LEWIS, R.C. HADDON und P.K. WEINER, J. Am. Chem. Soc. 96, 254 (1974)
- 43) K.N. HOUK, J. SIMS, R.E. DUKE JR., R. STROZIER und K. SCERGE, J. Am. Chem. Soc. 95, 7287 (1973)
- 44) K.N. HOUK, J. SIMS, C.R. WATTS und L.J. LUSKUS, J. Am. Chem. Soc. 95, 7301 (1973)
- 45) E. VOGEL, W. WIEDEMANN, H. KIEFER und V.F. HARRISON, Tetrahedron Lett. 1963, 673
- 46) E. MÜLLER, H. FRICKE und H. KESSLER, Tetrahedron Lett. 1964, 1525
- 47) D. SCHÖNLEBER, Angew. Chem. 81, 83 (1969)
- 48) H. DÜRR, H. KOBER, Chem. Ber. 106, 1565 (1973)
- 49) H. DÜRR, H. KOBER, a) Tetrahedron Lett. 24, 1945 (1975),
b) ibido S. 1941
- 50) R. HOFFMANN, Tetrahedron Lett. 1970, 2907
- 51) H. GÜNTHER, Tetrahedron Lett. 1970, 5173
- 52) W. DREISSIG, P. LUGER, D. REWICKI und CH. TUCHSCHERER, Cryst. Struct. Commun. 1973, 197
- 53) C.J. FRITCHIE, Acta Crystallogr. 20, 27 (1966)
- 54) U. SCHMIDT, R. SCHROER und A. HOCHRAINER, Justus Liebigs Ann. Chem. 733, 180 (1970)
- 55) S. MURAHASHI, J. MORITANI und T. NAGAI, Bull. Chem. Soc. Jpn. 40, 1655 (1967)
- 56) K. ROTH, Anal. Chem. (im Druck)
- 57) T. SUGIYAMA, A. KOBAYASHI und K. YAMASHITA, Agric. Biol. Chem. 37, 1497 (1973)
- 58) D.J. PATEL, M.E.H. HOWDEN und J.D. ROBERTS, J. Am. Chem. Soc. 85, 3218 (1963)
- 59) H. DÜRR, Justus Liebigs Ann. Chem. 1974, 1132ff
- 60) J. van ALPHEN, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 62, 485, 491 (1943)

- 61) H.DÜRR, R.SERGIO, Chem.Ber. 107, 2032 (1974)
- 62) H.REIMLINGER, Chem.Ber. 100, 3097 (1967)
- 63) H.DÜRR, H.KOBER, I.HALBERSTADT und U.NEU, J.Am.Chem.Soc. 95, 3818 (1973)
- 64) P.LUGER, CH.TUCHSCHERER, M.GROSSE und D.REWICKI, Chem.Ber. (im Druck)
- 65) A.PULLMANN, B.PULLMANN, E.D.BERGMANN, G.BERTHIER, Y.HIRSHBERG und Y.SPRINZAK, Bull.Soc.Chim.Fr. 1951, 702
- 66) A.STREITWIESER JR., S.SUZUKI, Tetraheron 16, 153 (1961)
- 67) Vgl. D.J.CRAM und Mitarbeiter, J.Am.Chem.Soc. 81, 5963, 5971, 5977 (1951) u.a.
- 68) K.BOWDEN, R.STEWART, Tetrahedron 21, 261 (1965)
- 69) R.KUHN, D.REWICKI, Tetrahedron Lett. 1965, 3513
- 70) A.STREITWIESER, J.I.BRAUMAN, Supplement Tables of Molecular Orbital Calculations, Vol.1, Pergamon Press 1965
- 71) Vgl. C.S.MARVEL, H.A.PACEVITZ und E.BERGMANN, J.Am.Chem.Soc. 60, 2816 (1938)
- 72) P.LUGER, CH.TUCHSCHERER und D.REWICKI, (in Vorbereitung)
- 73) B.L.McDOWELL, G.SMOLINSKY und H.RAPOPORT, J.Am.Chem.Soc. 84, 3531 (1962)
- 74) H.VOLLMANN, H.BECKER, M.CORELL und H.STREEK, Justus Liebigs Ann.Chem. 531, 65 (1937)

Lebenslauf

Am 24.5.1947 wurde ich in Blankenburg/Harz geboren; 1949 siedelten wir nach Berlin über.

Von 1953 bis 1959 besuchte ich die 7.Grundschule, ab 1959 die Walther-Rathenau-Schule, beide in Berlin-Grünwald.

Im März 1966 legte ich die Reifeprüfung ab. Das anschließende Studium der Chemie an der Freien Universität Berlin beendete ich im Januar 1972 mit der Diplomarbeit, die im Institut für Organische Chemie unter Anleitung von Prof. Dr. D. Rewicki entstand. Anschließend nahm ich die Arbeit an der vorliegenden Dissertation auf.

Seit April 1972 bin ich als wissenschaftlicher Assistent am Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin tätig.

